

Über die Darstellung von Peroxowolframaten durch
Perhydrolyse von Wolfram(VI)-säure-tetramethylester
und deren Charakterisierung

INAUGURAL-DISSERTATION
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von
Johannes Kurzidim
aus Ratibor

D 188

1967



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41533915_0111

Über die Darstellung von Peroxowolframaten durch
Perhydrolyse von Wolfram(VI)-säure-tetramethylester
und deren Charakterisierung

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

Johannes Kurzidim

aus Ratibor

D 188

1. Gutachter : Prof. Dr. K. F. Jahr

2. Gutachter : Prof. Dr. W. Schulze

Tag der mündlichen Prüfung : 17. 11. 1967

Tag der Promotion: **22. DEZ. 1967**



Inhalt

Seite

1. Einleitung und Problemstellung	1
2. Die Darstellung von Peroxowolframaten durch Perhydrolyse von Wolfram(VI)-säure-tetramethylester	6
3. Die Darstellung des Wolfram(VI)-säure-tetramethylesters	8
3.1 Die Darstellung des Wolframoxiddetrachlorids	8
3.2 Die Darstellung des Esters	8
4. Die Perhydrolyse des Wolfram(VI)-säure-tetramethylesters in Gegenwart verschiedener Basen	10
4.1 Allgemeines	10
4.2 Kaliumhydroxid	11
4.3 Chinolin	14
4.4 Pyridin	16
4.5 Piperidin	18
4.6 Ammoniak und Derivate	18
4.61 Ammoniak	19
4.62 Guanidin	19
4.63 Diäthylamin	19
4.64 Triäthylamin	20
4.65 sek. und tert. n-Butylamin	20
4.66 Äthylamin, n-Butylamin u. n-Amylamin	21
5. Diskussion	22
5.1 Über Isopolywolframate	22
5.2 Untersuchungen an festen Peroxowolframaten	25
5.21 Infrarot-Spektren	25
5.22 Temperungsversuche	30
5.23 ¹ H-Kernresonanzspektren	34
5.3 Molekulargewichtsbestimmungen mit der Ultrazentrifuge	42
5.4 Zur Nomenklatur der Peroxowolframate	43

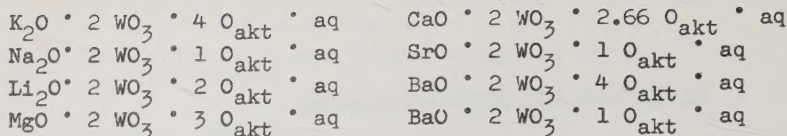
5.5 Über die Bindungsart des aktiven Sauerstoffs in den Peroxowolframaten	45
5.6 Überlegungen zum Reaktionsverlauf der Perhydrolyse	46
6. Zusammenfassung	48
7. Anhang (Analysenmethoden)	50
Literaturverzeichnis	51

1. Einleitung und Problemstellung

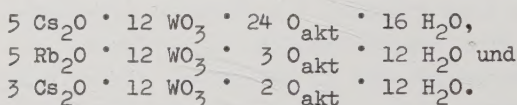
Peroxide bzw. Peroxoverbindungen enthalten die für das Wasserstoffperoxid charakteristische -O-O-Gruppe. Neben seinem Oxidations- und Reduktionsvermögen besitzt Wasserstoffperoxid die Fähigkeit, die Peroxogruppe in andere Verbindungen einzuführen. Diese substituierende Eigenschaft zeigt es in besonderem Maße gegenüber den Oxiden und Säuren der Metalle der 4., 5. und 6. Nebengruppe des Periodensystems. Die Übergangselemente Vanadin, Chrom, Molybdän und Wolfram bilden eine Vielzahl von Peroxoverbindungen. Sie wurden bisher fast ausschließlich durch direkte Einwirkung von Wasserstoffperoxid in wässriger Lösung dargestellt. Über die Darstellung kristallisierter Peroxowolframate liegt eine größere Zahl von Veröffentlichungen vor. In jüngster Zeit wurde diesem Gebiet allerdings nur noch wenig Beachtung geschenkt.

Die Ergebnisse der ersten Untersuchungen waren häufig widersprüchlich und ungenau, was in erster Linie auf die Unbeständigkeit der Peroxoverbindungen zurückzuführen sein dürfte.

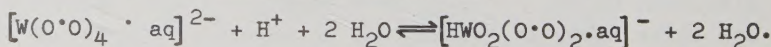
A. ROSENHEIM, M. HAKKI und O. KRAUSE ¹⁾ konnten bei niedrigen Temperaturen aus neutralen oder schwach alkalischen Alkaliwolframatlösungen, die mit H_2O_2 im Überschuß versetzt worden waren, gelbe Peroxowolframate darstellen. Nach der Reaktionsgleichung $\text{Me}_2^{\text{I}}\text{WO}_4 + 4 \text{H}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{Me}_2^{\text{I}}\text{WO}_8 + 4 \text{H}_2\text{O}$ erhielten sie die Salze $\text{K}_2\text{WO}_8 \cdot \text{aq}$, $\text{Na}_2\text{WO}_8 \cdot \text{aq}$, $\text{Rb}_2\text{WO}_8 \cdot \text{aq}$, $\text{BaWO}_8 \cdot \text{aq}$ und das analoge Guanidinsalz. Diese Salze sind nur begrenzt haltbar. Beim Erhitzen und Zerreiben explodieren sie, in wässriger Lösung zersetzen sie sich unter Sauerstoffabgabe. Dieselben Autoren und ebenso B. KELLNER ²⁾ beschreiben ferner Peroxowolframate mit einem Base-Säure-Verhältnis $1 \text{ Me}_2^{\text{I}}\text{O} : 2 \text{ WO}_3$, aber unterschiedlichem Gehalt an aktivem Sauerstoff. Diese Verbindungen sind sämtlich farblos und relativ beständig. Folgende Salze wurden dargestellt:



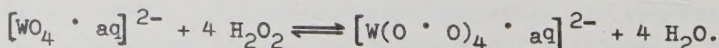
Das Kaliumsalz wird von B. KELLNER als sehr beständig beschrieben. Aus dieser Beständigkeit wird geschlossen, daß es sich um eine echte Peroxoverbindung und um kein Perhydrat handelt. B. KELLNER konnte auch Peroxowolframate mit einem Base-Säure-Verhältnis $5 \text{Me}_2\text{O} : 12 \text{WO}_3$ und $3 \text{Me}_2\text{O} : 12 \text{WO}_3$, also Peroxopara- und meta- wolframate, darstellen, die in Wasser schwer löslich sind. Es handelt sich um die Verbindungen



1937 begann K.F. JAHR mit der systematischen Untersuchung der Peroxowolframate, besonders ihres Lösungszustandes. Bei der Behandlung einer Natriummonowolframatlösung mit H_2O_2 beobachteten K.F. JAHR und E. LOTHER ³⁾ die Bildung von zwei Peroxosäuren: der farblosen, einbasischen Hydrogen -diperoxomonowolframsäure $\text{H}[\text{HWO}_6]$ und der gelben, zweibasischen Tetraperoxomonowolframsäure $\text{H}_2[\text{W}(\text{O}_2)_4]$. Ob es sich bei der Diperoxosäure um eine Oxo-hydroxo-diperoxosäure $\text{H}[\text{WO}(\text{OH})(\text{O}_2)_2]$ oder um eine Dioxo-peroxo-perhydroxo-Säure $\text{H}[\text{WO}_2 \cdot \text{O}_2 \cdot (\text{O} \cdot \text{OH})]$ handelt, konnte nicht geklärt werden. Die Tetra- und Diperoxosäure können sich ineinander umwandeln:

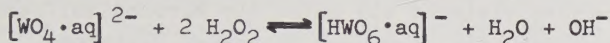


Über die Lage des Gleichgewichts entscheiden der pH-Wert und die Konzentration an Wasserstoffperoxid. In stärker wasserstoffperoxidhaltigen, neutralen bzw. schwach alkalischen Wolframatlösungen entsteht die Tetraperoxomonowolframsäure



Aus diesen Lösungen kristallisieren ein Kalium-, Natrium-, Rubidium- und Bariumsalz der Zusammensetzung $\text{Me}_2\text{O} \cdot \text{WO}_3 \cdot 4 \text{O}_{\text{akt}} \cdot \text{aq}$.

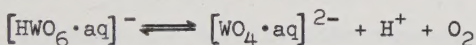
In schwach sauren wasserstoffperoxidhaltigen Wolframatlösungen entsteht nach



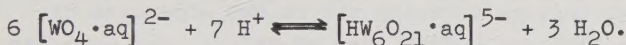
die Hydrogen-diperoxo-monowolframsäure. Aus ihren Lösungen konnte ein Kaliumsalz der Zusammensetzung $\text{Me}_2^{\text{I}}\text{O} \cdot 2 \text{WO}_3 \cdot 4 \text{O}_{\text{akt}}$ gewonnen werden. Dieses Salz war vorher schon von ROSENHEIM, HAKKI und KRAUSE und von KELLNER dargestellt worden.

Daß die Diperoxowolframsäure in wässriger Lösung monomer ist, hatte JAHR ⁴⁾ daraus geschlossen, daß die Anionen der Monowolframsäure und der Diperoxosäure mit praktisch dem gleichen Dialysekoeffizienten durch eine Cellamembran hindurchwandern.

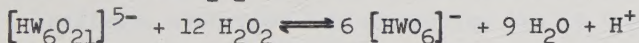
Durch den Eintritt der Peroxogruppe in die Monowolframsäure verliert das Anion die Fähigkeit, sich in saurer Lösung zu Isopolyanionen zu kondensieren. Erst die durch Zersetzung



entstandenen Monowolframat-Ionen kondensieren sich, z.B. nach



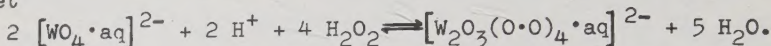
Die so entstandenen Hexawolframat-Ionen bilden in wasserstoffperoxidarmen Lösungen gelbe, beständige Peroxohexawolframate. Ihre Existenz wurde durch Ionengewichtsbestimmungen nach der Diffusionsmethode bewiesen. Genaue Angaben über ihren Peroxidgehalt konnten nicht gemacht werden. In stärker wasserstoffperoxidhaltigen Lösungen existieren keine Polyanionen. Durch das überschüssige H_2O_2 werden die Hexawolframat-Ionen nach



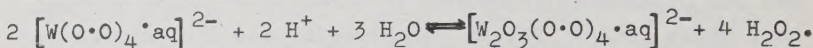
aufgespalten.

In einer späteren Arbeit beschäftigten sich K.F. JAHR und M. BLANKE ⁵⁾ noch einmal mit den aus schwach sauren, wasserstoffperoxidhaltigen Monowolframatlösungen kristallisierenden Salzen der Zusammensetzung $\text{Me}_2^{\text{I}}\text{O} \cdot 2 \text{WO}_3 \cdot 4 \text{O}_{\text{akt}}$. Auf Grund kryoskopischer Teilchenzahlmessungen an Lösungsgemischen von Natriummonowolframat, Salpetersäure und H_2O_2 im Eis-Natriumnitrat-Eutektikum mußte die ursprüngliche Annahme, daß es sich

um Salze der Hydrogen-diperoxo-monowolframsäure handelt, berücksichtigt werden. Die Salze mit dem Base-Säure-Verhältnis $1 \text{ Me}_2\text{O} : 2 \text{ WO}_3$ müssen vielmehr als Salze der Peroxodiwolframsäure angesehen werden, die sich nach folgender Gleichung bildet



Zwischen der Peroxodiwolframsäure und der Tetraperoxomono-wolframsäure besteht dann folgender Zusammenhang



Zuvor hatte bereits P. SOUCHAY ⁶⁾ aus Messungen der pH-Änderungen mit der Konzentration in schwach sauren, wasserstoffperoxidhaltigen Alkali-wolframat- und -molybdatlösungen geschlossen, daß die entstehenden Peroxosäuren dimer sind, daß ihnen also die Formeln $\text{H}_2[\text{W}_2\text{O}_3(\text{O}\cdot\text{O})_4]$ bzw. $\text{H}_2[\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{O}\cdot\text{O})_4]$ zukommen.

Andere Autoren vertreten dagegen nach wie vor die Ansicht, daß die Diperoxowolframsäure monomer ist. So bestätigt L.J. CSANYI ⁷⁾ durch analoge Versuche mit Na_2MoO_4 -Lösungen die Ergebnisse von JAHR und LOTHER. Der pH-Abfall, der beim Versetzen eines Lösungsgemisches von Na_2MoO_4 , HNO_3 und H_2O_2 mit AgNO_3 -Lösung gemessen wird, soll die Existenz des Ions MoO_6^{2-} beweisen, dem eine in 2. Stufe schwach dissoziierte Säure $\text{H}[\text{MoO}_2(\text{OOH})(\text{OO}^-)]$ zugrunde liegt. J.E. FERGUSSON ⁸⁾ hält die Diperoxowolframsäure ebenfalls für monomer, gibt dafür aber keine Beweise an. Salze mit den Anionen WO_6^{2-} und MoO_6^{2-} wurden von V.A. SCHERBININ und G.A. BOGDANOW ⁹⁾ durch Einwirkung von H_2O_2 auf Wolframate und Molybdate erhalten. Ein Peroxid der Zusammensetzung $[\text{PyH}]_2\text{WO}_6$ wurde von R.G. BEILES, R.A. SAFINA und E.M. BEILES ¹⁰⁾ durch Reaktion von Pyridin mit Wolframsäure und H_2O_2 in schwach saurer Lösung erhalten. Beim Lösen in 10 %igem H_2O_2 soll sich $[\text{PyH}]_2\text{WO}_7$, beim Sieden der wässrigen Lösung von $[\text{PyH}]_2\text{WO}_6$ ein Parawolframat der Zusammensetzung $[\text{PyH}]_3\text{H}_3\text{W}_7\text{O}_{24}$ bilden, aus dem in schwach saurem Medium mit Pyridin und 30 %igem H_2O_2 $[\text{PyH}]_2\text{WO}_5$ entsteht. W.P. GRIFFITH ¹¹⁾ arbeitete die Versuche von BEILES, SAFINA und BEILES nach und kam zu dem Ergebnis, daß das Pyridinperoxowolframat richtiger als $[\text{PyH}]_2\text{W}_2\text{O}_{11}$ zu

formulieren ist.

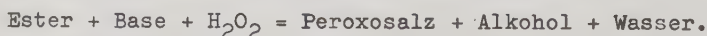
Diese sich widersprechenden Ergebnisse zeigen, daß die Chemie der Peroxowolframate kompliziert und daß vieles noch zu klären ist. Besonders die peroxidierten Isopolywolframate, über die bisher im einzelnen wenig bekannt war, müssen einer eingehenden Untersuchung unterworfen werden.

In jüngster Zeit gelang es K.F. JAHR, J. FUCHS und Mitarbeitern ¹²⁾, aus organischen Lösungsmitteln durch Verseifung von Metallsäureestern, u.a. Vanadin-, Molybdän- und Wolframsäureestern, in Gegenwart von Basen definierte Salze von Isopolysäuren darzustellen. Es sollte in der vorliegenden Arbeit untersucht werden, ob auf der Grundlage dieses Verfahrens durch Verseifung von Wolframsäuremethylester mit H_2O_2 in Gegenwart von Basen Peroxowolframate erhalten werden können.

2. Die Darstellung von Peroxowolframaten durch Perhydrolyse des Wolframsäuremethylesters

Die Hydrolyse eines Metallsäureesters in organischem Medium führt normalerweise nicht zur Bildung der freien Metallsäure, sondern zu einem hochkondensierten Metalloxid-hydrat. Intermediär erfolgt eine Kondensation zu Isopolysäuren. Bei Anwesenheit einer Base werden diese Polyanionen unter Salzbildung abgefangen. Die Mitwirkung nur geringer Wassermengen hat den großen Vorteil, daß die dargestellten Verbindungen in der Regel kristallwasserfrei sind. Dadurch ist es möglich, festzustellen, ob und gegebenenfalls wieviel Strukturwasser die Polyanionen enthalten. Die unterschiedlichen Lösungsverhältnisse in Wasser und in organischen Lösungsmitteln eröffnen neue präparative Möglichkeiten. So konnten Salze von Isopolysäuren erhalten werden, deren Darstellung aus wässriger Lösung nicht gelingen kann.

Welche Vorgänge laufen ab, wenn das Wasser durch H_2O_2 ersetzt wird? Zu erwarten ist die allgemeine Reaktion



Die Zusammensetzung des Salzes hängt dabei im wesentlichen ab von der Konzentration an H_2O_2 , dem pK-Wert der Base und, wie noch gezeigt werden wird, von der Temperatur. Von besonderem Interesse sind die Salze der Peroxoisopolywolframsäuren, deren Darstellung in wässriger Lösung große Schwierigkeiten bereitet, so daß eingehendere Untersuchungen bisher nicht erfolgten. Für die Hydrolyse von Metallsäureestern wurde von K.F. JAHR und J. FUCHS ¹³⁾ eine Apparatur entwickelt, die es ermöglicht, den Wasserverbrauch bei der Hydrolyse zu bestimmen. Unter der Voraussetzung der quantitativen Fällung und der Kristallwasserfreiheit des Salzes können aus dem Wasserverbrauch Rückschlüsse auf das Metall-Sauerstoff-Verhältnis in der gebildeten Isopolysäure gezogen werden.

Eine Anwendung dieser Bestimmung auf die Perhydrolyse des Wolframsäuretetramethylesters ist leider nicht möglich, da bei der Reaktion Wasser gebildet wird. Aus diesem Grund

erübrigt es sich auch, mit absolut wasserfreien Lösungsmitteln und Basen zu arbeiten. Welche Rolle das Wasser beim Fällungsprozeß spielt, kann nicht geklärt werden. Es ist denkbar, daß entweder das H_2O_2 direkt den Ester verseift und so die Kondensation einleitet, oder aber daß zunächst Hydrolyse und Kondensation erfolgt und erst anschließend die Peroxogruppe eingebaut wird.

Im folgenden Kapitel wird die Darstellung des Esters beschrieben.

3. Darstellung des Wolframsäuremethylesters

Es sind Wolframsäureester der Formen $W(OR)_6$ und $WO(OR)_4$ bekannt. Während die Hexaalkyl- bzw. ary-lester schwer darzustellen sind, gelang es kürzlich H. FUNK, W. WEISS und G. MOHAUPT ¹⁴⁾ sowie P. WITTE ¹⁵⁾ in einfacher Weise Tetraalkylester darzustellen. Als Ausgangsmaterial dient das Wolframtrioxid, das zunächst in das Wolframoxiddetrachlorid überführt werden muß.

3.1. Darstellung des Wolframoxiddetrachlorids ¹⁶⁾

50 g WO_3 werden mit 100 ml S_2Cl_2 10 Stunden unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Gegen Ende der Reaktion wird die Temperatur des Heizbades auf $175^\circ C$ erhöht. Dann läßt man die tiefrote Lösung erkalten, dekantiert den überschüssigen Chlorschwefel von der abgeschiedenen Kristallmasse, schüttelt diese einmal mit 150 ml trockenem CS_2 und dekantiert wieder. Anschließend wird das Reaktionsprodukt 4 Stunden im Vakuum der Wasserstrahlpumpe unter Zwischenschaltung eines gut wirkenden Feuchtigkeitsschutzes auf $140^\circ C$ erhitzt. Das so gewonnene Rohprodukt besteht hauptsächlich aus $WOCl_4$, der Rest aus WO_2Cl_2 und nicht umgesetztem WO_3 . Die Abtrennung des $WOCl_4$ gelingt leicht durch Sublimation. In Abänderung des Verfahrens ¹⁶⁾ wird das $WOCl_4$ nicht in einem Rohr im Stickstoffstrom, sondern im Vakuum bei $220^\circ C$ aus dem Reaktionskolben über eine Glasbrücke in eine Kühlfalle (Kühlung ist nicht notwendig) sublimiert. WO_2Cl_2 und WO_3 bleiben im Reaktionskolben zurück. Die Ausbeute beträgt ca. 50 %, berechnet auf das eingesetzte WO_3 . Das Wolframoxiddetrachlorid ist außerordentlich feuchtigkeitsempfindlich; es wird daher in einer Flasche im Exsiccator über P_2O_5 aufbewahrt.

3.2. Darstellung des Esters

3,4 g $WOCl_4$ werden in 50 ml trockenem, thiophenfreiem Benzol suspendiert und 5 ml wasserfreies Methanol zugegeben. Dann wird das Reaktionsgemisch 15-20 Minuten unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Zum Schutz gegen Feuchtigkeit arbeitet man

in einem Strom trockenen Stickstoffs, der zugleich einen Teil des entstehenden Chlorwasserstoffs entfernt. Nach dem Erkalten wird so lange über Natronkalk, KOH und Natriumdraht gut getrocknetes Ammoniak eingeleitet, bis die über dem Niederschlag stehende Lösung keinen Chlorwasserstoff mehr enthält. Die Filtration des gebildeten Niederschlages ist sehr langwierig, da das NH_4Cl mit dem Benzol einen Brei bildet, der die Fritte verstopft. Das NH_4Cl wurde daher abzentrifugiert. Die benzolische Lösung wird im Rotationsvakuumverdampfer zur Trockne eingedampft. Die Ausbeute beträgt 75-80 %, berechnet auf das eingesetzte WOCl_4 . Der farblose Ester ist feuchtigkeits- und lichtempfindlich.

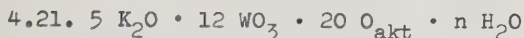
4. Die Perhydrolyse des Wolframsäuremethylesters in Gegenwart verschiedener Basen

4.1. Allgemeines

Für die Darstellung aller in dieser Arbeit beschriebenen Salze diente eine Estervorratslösung, die 12,5 g Wolframsäuretetramethylester im Liter absoluten Äthylalkohol enthielt. Zum vollständigen Lösen war schwaches Erwärmen nötig. Die Lösung färbt sich unter Lichteinwirkung blau; sie sollte daher im Dunkeln aufbewahrt werden.

Im allgemeinen wurde bei der Darstellung der Peroxowolframate folgendermaßen verfahren: zu der alkoholischen Lösung des Wolframsäuremethylesters wird eine ätherische Lösung von eingewogenem 85 %igem H_2O_2 gegeben. Dieses Lösungsgemisch wird unmittelbar darauf mit der alkoholischen bzw. ätherischen Lösung der Base versetzt. Es kommt augenblicklich zur Bildung eines Niederschlages. Nach erfolgter Fällung wird das Reaktionsgefäß mit Eis gekühlt, um auftretende Wärme abzuleiten und eine mögliche Zersetzung des Salzes zu verhindern. Peroxide besitzen bekanntlich bei tiefen Temperaturen eine größere Haltbarkeit. Wird bereits die Fällung bei tiefen Temperaturen vorgenommen, so kommt es zur Bildung von Salzen anderer Zusammensetzung, wie noch gezeigt werden wird. Die gefällten Salze werden in einer Glasfritte abfiltriert, mit Alkohol und Äther gewaschen und einige Minuten im Luftstrom getrocknet. Ein längerer Trocknungsprozeß wurde unterlassen, um einen Verlust an aktivem Sauerstoff zu verhindern. Unmittelbar nach der Trocknung wurden die Salze analysiert. Der Gehalt an aktivem Sauerstoff wurde durch Reduktion mit arseniger Säure und Rücktitration des Arsen(III)-Überschusses mit Jod bestimmt. Die Wolframbestimmung erfolgte gravimetrisch durch Fällung als Quecksilberwolframat und Verglühen zum WO_3 . Der Basengehalt, es handelt sich bis auf eine Ausnahme um Stickstoffbasen, wurde an Hand des nach Reduktion zu Ammoniak ermittelten Stickstoffgehalts bestimmt (Ausführliche Beschreibung der Analyseverfahren siehe Anhang).

4.2. Perhydrolyse in Gegenwart von Kaliumhydroxid



30 ml der Estervorratslösung werden bei Zimmertemperatur mit 100 mg käuflichem 85 %igem H_2O_2 , die in 50 ml Äther gelöst sind, versetzt. Das Lösungsgemisch färbt sich gelb. Die Färbung wird durch die gelöste gelbe Peroxowolframsäure, wahrscheinlich die Tetraperoxomonowolframsäure $\text{H}_2 \text{W}(\text{O}_2)_4$, hervorgerufen. Anschließend werden 2 ml einer alkoholischen KOH-Lösung (2.5 g KOH - Fa. Riedel-de Haen, reinst - in 100 ml Äthylalkohol) zugegeben. Es bildet sich ein schwach gelblich gefärbter, amorpher Niederschlag, der sich auch nach längerem Stehen nicht absetzt. Der Niederschlag ist sehr fein verteilt und läßt sich schwer filtrieren; er wurde deshalb in der Zentrifuge abgetrennt. Nach mehrmaligem Waschen mit Alkohol und Äther wird der Niederschlag im Luftstrom getrocknet. Das Salz wird in Wasser gelöst und analysiert. Die wässrige Lösung reagiert schwach sauer (pH 5-6). Der Kaliumgehalt wird durch Fällung als Kaliumtetraphenylborat bestimmt.

Tabelle 1

	K_2O %	WO_3 %	O_{akt} %	Verhältnis $\text{K}_2\text{O}:\text{WO}_3$	Verhältnis $\text{WO}_3:\text{O}_{\text{akt}}$
1	12.13	70.8	8.01	1:2.37	1:1.64
2	11.76	70.95	7.78	1:2.45	1:1.59
3	12.14	69.93	8.01	1:2.34	1:1.66
4	11.89	70.53	7.83	1:2.41	1:1.62

Das Base-Säure-Verhältnis von 5:12 (1:2.4) entspricht dem eines Parawolframats. Bei der Betrachtung der Analysenergebnisse ist zu bemerken, daß die Summe der Prozente von K_2O , WO_3 und aktivem Sauerstoff im Durchschnitt $90.5 \pm 0.4 \%$ beträgt. Da bei der Behandlung der Substanz mit konz. H_2SO_4 und Chromschwefelsäure kein Kohlenstoff bzw. Kohlendioxid nachgewiesen werden konnte, also kein organisches Lösungsmittel gebunden ist, muß der Rest Wasser sein. Das durch

Perhydrolyse des Wolframsäuremethylesters dargestellte Kaliumsalz hat die analytische Zusammensetzung $5 \text{ K}_2\text{O} \cdot 12 \text{ WO}_3 \cdot 20 \text{ O}_{\text{akt}} \cdot n \text{ H}_2\text{O}$.

Auch bei den im folgenden beschriebenen Verbindungen betrug die Summe der Prozente von basischem Oxid, WO_3 und aktivem Sauerstoff nie 100 %. Da der Rest im wesentlichen aus Wasser besteht, wird der Fehlbetrag in den Formeln jeweils durch die Angabe $n \text{ H}_2\text{O}$ berücksichtigt.



Die Zusammensetzung der Kaliumperoxowolframate ist außerordentlich stark von der Konzentration der Reaktionspartner abhängig.

30 ml Estervorratslösung werden mit der ätherischen Lösung von 100 mg H_2O_2 versetzt. Das Volumen der alkoholischen KOH-Lösung wird von 2 ml auf 2.8 ml erhöht. Es bildet sich wiederum ein schwach gelblich gefärbter, amorpher Niederschlag, der sich nicht absetzt und schwer filtrierbar ist. Es wird verfahren wie beim (5:12)-Peroxowolframat und analysiert.

Tabelle 2

	K_2O %	WO_3 %	O_{akt} %	Verhältnis $\text{K}_2\text{O}:\text{WO}_3$	Verhältnis $\text{WO}_3:\text{O}_{\text{akt}}$
1	14.30	68.3	8.06	1:1.94	1:1.71
2	13.76	69.43	7.57	1:2.05	1:1.58
3	14.09	68.35	7.78	1:1.97	1:1.65
4	14.07	68.58	7.85	1:1.98	1:1.66

Der Wassergehalt beträgt 9.5 ± 0.3 %. Die Berechnungen ergeben wiederum ein Verhältnis $\text{WO}_3 : \text{O}_{\text{akt}}$ von 6:10 (1:1.66). Geändert hat sich das Base-Säure-Verhältnis, das jetzt 6:12 (1:2) beträgt. Das Salz hat die gleichen Eigenschaften wie das Kalium(5:12)-peroxowolframat. Es ist in Wasser leicht löslich, die wässrige Lösung reagiert schwach sauer. Das Kalium-(6:12)-peroxowolframat hat die Zusammensetzung $6 \text{ K}_2\text{O} \cdot 12 \text{ WO}_3 \cdot 20 \text{ O}_{\text{akt}} \cdot n \text{ H}_2\text{O}$.

4.23. $K_2O \cdot WO_3 \cdot 1.3-1.5 O_{akt} \cdot n H_2O$

30 ml Esterlösung werden mit der ätherischen Lösung von 100 mg H_2O_2 versetzt. Das Lösungsgemisch wird mit einem Überschuß an alkoholischer KOH (15 ml) versetzt. Der farblose, voluminöse Niederschlag läßt sich durch eine Fritte filtrieren. Die Substanz löst sich leicht in Wasser; die wässerige Lösung reagiert alkalisch (pH 9). Beim längeren Stehen der Lösung beginnt sich Sauerstoff zu entwickeln. Gleichzeitig sinkt der pH-Wert; nach mehreren Stunden nähert er sich dem Neutralpunkt. Die Analyse der Substanz ergibt ein Verhältnis $K_2O : WO_3$ von 1:1. Das Verhältnis $WO_3 : O_{akt}$ schwankt zwischen 1:1.3 und 1:1.5. Es liegt offenbar ein Peroxomonowolframat vor. Bei geeigneter Wahl der Konzentrationen der Reaktionspartner gelingt es, reproduzierbare Verhältnisse $WO_3 : O_{akt}$ zu erhalten. Fällt man aus 30 ml Esterlösung mit 200 mg H_2O_2 und 7.5 ml KOH-Lösung, dann beträgt das Verhältnis 1:1.5.

4.24. $K_2O \cdot WO_3 \cdot 4 O_{akt} \cdot n H_2O$

30 ml Esterlösung werden mit einem Überschuß sowohl an alkoholischer KOH (15 ml) als auch an H_2O_2 (500 mg) versetzt. Es bildet sich ein gelblich gefärbter, gut filtrierbarer Niederschlag. Das Base-Säure-Verhältnis beträgt wieder 1:1, das Verhältnis $WO_3 : O_{akt}$ aber 1:4. Der Gehalt an aktivem Sauerstoff in den Peroxomonowolframaten ist also von der H_2O_2 -Konzentration bei der Bildung abhängig. Das Salz ist leicht löslich in Wasser, die wässerige Lösung reagiert stark alkalisch. Schon nach kurzer Zeit beginnt die Lösung, Sauerstoff zu entwickeln, der pH-Wert sinkt.

In trockenem Zustand ist die Substanz instabil. Im Vakuum, beim Verreiben und Erhitzen zerfällt sie explosionsartig.

Das Kaliumperoxowolframat hat die Zusammensetzung $K_2O \cdot WO_3 \cdot 4 O_{akt} \cdot n H_2O$. Die Analysenergebnisse sind der Tabelle 3 zu entnehmen.

Tabelle 3

	K ₂ O %	WO ₃ %	O _{akt} %	Verhältnis K ₂ O:WO ₃	Verhältnis WO ₃ :O _{akt}
1	24.06	58.03	13.89	1:0.98	1:3.47
2	22.40	56.78	14.97	1:1.03	1:3.82
3	23.15	57.00	14.69	1:1	1:3.76
4	23.25	58.38	14.90	1:1.02	1:3.70



Die Darstellung des Salzes wird wie bei 4.24, jedoch nicht bei Zimmertemperatur, sondern bei -20°C (Mischung aus Eis und Kochsalz) vorgenommen. Dabei fällt auf, daß nach Zugabe des H₂O₂ die gelbe Farbe des Lösungsgemisches deutlich schwächer ist als bei Zimmertemperatur. Der Niederschlag ist im Gegensatz zur Fällung bei Zimmertemperatur farblos. Bei der Analyse wird wiederum das Base-Säure-Verhältnis von 1:1 gefunden, doch beträgt das Verhältnis WO₃ : O_{akt} nur 1:1.8 bis 1:2 .

Tabelle 4

	K ₂ O %	WO ₃ %	O _{akt} %	Verhältnis K ₂ O:WO ₃	Verhältnis WO ₃ :O _{akt}
1	25.16	60.7	8.21	1:0.98	1:1.96
2	24.67	59.53	7.35	1:0.98	1:1.79
3	24.52	59.76	7.96	1:0.99	1:1.93

4.3. Perhydrolyse in Gegenwart von Chinolin



30 ml der Estervorratslösung werden nacheinander mit den ätherischen Lösungen von 60 mg H₂O₂ und 250 mg Chinolin versetzt. Es bildet sich ein weißer, voluminöser, leicht filterbarer Niederschlag, der mehrmals mit Äther gewaschen wird. Die Substanz ist in Wasser schwer löslich, leicht löslich

dagegen in verdünnter Natronlauge. Das Base-Säure-Verhältnis von 1:4 entspricht dem eines Metawolframats. Das Verhältnis $\text{WO}_3 : \text{O}_{\text{akt}}$ beträgt vermutlich 1:1; die etwas niedrigen Analysenwerte dürften auf den Wassergehalt des H_2O_2 zurückzuführen sein. Wird die H_2O_2 -Zugabe um ca. 10 mg erhöht, dann erhält man zwar ein Verhältnis $\text{WO}_3 : \text{O}_{\text{akt}}$ von genau 1:1, das Base-Säure-Verhältnis sinkt aber auf 1:3.5.

Tabelle 5

	$(\text{C}_9\text{H}_7\text{NH})_2\text{O}$ %	WO_3 %	O_{akt} %	Verhältnis $(\text{C}_9\text{H}_7\text{NH})_2\text{O}$: WO_3	Verhältnis $\text{WO}_3 : \text{O}_{\text{akt}}$
1	20.22	67.13	4.35	1:3.96	1:0.94
2	20.0	67.6	4.15	1:4.03	1:0.89
3	20.43	69.46	4.22	1:4.05	1:0.88
4	20.33	68.78	4.27	1:4.03	1:0.90

Dem Chinoliniumsals kommt die Zusammensetzung $3 (\text{C}_9\text{H}_7\text{NH})_2\text{O} \cdot 12 \text{WO}_3 \cdot 11 \text{O}_{\text{akt}} \cdot n \text{H}_2\text{O}$ zu.

4.32. $5 (\text{C}_9\text{H}_7\text{NH})_2\text{O} \cdot 12 \text{WO}_3 \cdot 20 \text{O}_{\text{akt}} \cdot n \text{H}_2\text{O}$.

30 ml Esterlösung werden mit den ätherischen Lösungen von 500 mg H_2O_2 und 250 mg Chinolin versetzt. Der weiße Niederschlag ist in Wasser schwer löslich, gut löslich in verdünnter Natronlauge.

Tabelle 6

	$(\text{C}_9\text{H}_7\text{NH})_2\text{O}$ %	WO_3 %	O_{akt} %	Verhältnis $(\text{C}_9\text{H}_7\text{NH})_2\text{O}$: WO_3	Verhältnis $\text{WO}_3 : \text{O}_{\text{akt}}$
1	30.46	59.60	6.80	1:2.34	1:1.66
2	30.16	60.00	6.79	1:2.37	1:1.64
3	29.95	59.07	6.81	1:2.35	1:1.67
4	29.77	58.72	6.73	1:2.35	1:1.66

Aus dem Base-Säure-Verhältnis und dem Verhältnis $\text{WO}_3 : \text{O}_{\text{akt}}$ ist ersichtlich, daß ein Chinoliniumwolframats der Zusammensetzung $5 (\text{C}_9\text{H}_7\text{NH})_2\text{O} \cdot 12 \text{WO}_3 \cdot 20 \text{O}_{\text{akt}} \cdot n \text{H}_2\text{O}$ vorliegt.

4.4. Perhydrolyse in Gegenwart von Pyridin



Es liegen ähnliche Verhältnisse wie bei der Perhydrolyse in Gegenwart von Chinolin vor. Es konnte ein farbloses Pyridiniumsalz mit einem Base-Säure-Verhältnis von 1:4 dargestellt werden, das im Gegensatz zum analogen Chinoliniumperoxowolframat in Wasser leicht löslich ist; die wässrige Lösung reagiert schwach sauer. Das Base-Säure-Verhältnis ist noch stärker von der H_2O_2 -Konzentration abhängig als bei der Perhydrolyse in Gegenwart von Chinolin.

30 ml Esterlösung wurden mit den ätherischen Lösungen von 250 mg Pyridin und 40 mg H_2O_2 versetzt.

Tabelle 7

	$(C_5H_5NH)_2O$ %	WO_3 %	O_{akt} %	Verhältnis $(C_5H_5NH)_2O$: WO_3	Verhältnis $WO_3:O_{akt}$
1	14.0	74.1	2.81	1:4.02	1:0.55
2	14.6	76.03	2.99	1:3.96	1:0.57
3	14.62	75.25	3.12	1:3.91	1:0.60
4	14.46	74.98	3.00	1:3.94	1:0.58

Das Pyridiniumperoxowolframat hat die Zusammensetzung



Bei gleichbleibenden Mengen Ester und Pyridin wird die Zugabe von H_2O_2 auf 250 mg erhöht. Es kommt zur Bildung eines farblosen, gut wasserlöslichen Pyridiniumperoxoparawolframats der Zusammensetzung $5 (C_5H_5NH)_2O \cdot 12 WO_3 \cdot 20 O_{akt} \cdot n H_2O$. Die Analysenergebnisse sind der Tabelle 8 zu entnehmen.

Tabelle 8

	$(C_5H_5NH)_2O$ %	WO_3 %	O_{akt} %	Verhältnis $(C_5H_5NH)_2O$: WO_3	Verhältnis $WO_3:O_{akt}$
1	20.76	64.2	7.13	1:2.35	1:1.61
2	20.14	63.07	7.14	1:2.38	1:1.64
3	20.93	63.9	7.19	1:2.32	1:1.63
4	20.63	63.52	7.01	1:2.34	1:1.60



Die Zugabe von H_2O_2 wird weiter gesteigert auf 500 mg. Es bildet sich ein Salz mit dem Base-Säure-Verhältnis 1:2 und der Zusammensetzung $6 (C_5H_5NH)_2O \cdot 12 WO_3 \cdot 20 O_{akt} \cdot n H_2O$.

Tabelle 9

	$(C_5H_5NH)_2O$ %	WO_3 %	O_{akt} %	Verhältnis $(C_5H_5NH)_2O$: WO_3	Verhältnis $WO_3:O_{akt}$
1	23.38	62.92	7.1	1:2.05	1:1.63
2	23.9	63.5	7.27	1:2.02	1:1.66
3	23.78	63.84	7.31	1:2.04	1:1.66
4	23.48	62.73	7.01	1:2.03	1:1.62

Hier macht sich der Einfluß des pK-Wertes der Base bemerkbar. Das schwächer basische Chinolin (pK = 9.20) ist nicht in der Lage, wie Pyridin (pK = 8.77) ein Peroxowolframat mit dem Base-Säure-Verhältnis 1:2 zu bilden.

4.44. Fällung bei tiefer Temperatur

Die Fällung - wie in 4.43 beschrieben - wird bei $-20^\circ C$ vorgenommen. Es kommt nicht zur Bildung eines reinen Peroxo-(6:12)-wolframats, denn das Base-Säure-Verhältnis liegt mit $1:2.27 \pm 0.05$ niedriger als bei der Darstellung bei Zimmertemperatur. Wahrscheinlich liegt ein Gemisch aus (5:12)- und (6:12)-peroxowolframat vor. Hier zeigt sich, daß die Temperatur nicht nur den Gehalt an aktivem Sauerstoff, sondern auch das Base-Säure-Verhältnis beeinflusst.

4.5. Perhydrolyse in Gegenwart von Piperidin

30 ml Esterlösung werden mit den ätherischen Lösungen von 500 mg H_2O_2 und 250 mg Piperidin versetzt. Es bildet sich ein gelber Niederschlag. Nach ca. 1 Minute zersetzt sich die Substanz explosionsartig noch innerhalb des Kolbens unter dem organischen Lösungsmittel. Von den gleichen Mengen der Reaktionspartner ausgehend, wird die Fällung bei $-20^\circ C$ vorgenommen. Es bildet sich ein weißer Niederschlag, der in trockenem Zustand sofort explosionsartig zerfällt und unter Feuererscheinung verbrennt. Um das Salz untersuchen zu können, wird es sofort noch lösungsmittelfeucht in Wasser gelöst und analysiert. Die wässrige Lösung reagiert schwach sauer. Auf diese Art können keine Absolutwerte, sondern nur Verhältnisse bestimmt werden.

Verhältnis $(C_5H_{11}NH)_2O:WO_3$	Verhältnis $WO_3:O_{akt}$
1:1.92	1:1.71
1:1.97	1:1.65
1:1.88	1:1.73
1:1.94	1:1.70

Aus den Verhältnissen folgt, daß das Piperidinsalz ein Peroxo-(6:12)-wolframat der Zusammensetzung $6 (C_5H_{11}NH)_2O \cdot 12 WO_3 \cdot 20 O_{akt}$ ist.

Bei Zimmertemperatur bildet sich offensichtlich ein Peroxomonowolframat, wie durch die gelbe Farbe des Niederschlages angedeutet wird. Auf Grund des höheren Gehalts an aktivem Sauerstoff ist diese Verbindung noch instabiler als das Peroxo-(6:12)-wolframat.

4.6. Perhydrolyse in Gegenwart von Ammoniak und Ammoniakderivaten

Die im folgenden zu beschreibenden Peroxowolframate mit verschiedenen Kationen gehören alle demselben Typ an; es sind Peroxomonowolframate der Zusammensetzung $(bH)_2O \cdot WO_3 \cdot 4 O_{akt} \cdot aq.$

Darstellung und Eigenschaften entsprechen dem bei der Beschreibung des Kaliumperoxomonowolframat's Gesagten. Die Darstellung erfolgt durch Versetzen von 30 ml Esterlösung mit den ätherischen Lösungen von 500 mg H_2O_2 und 250 mg Base. Alle Salze sind gelb gefärbt, sie neigen nicht wie das entsprechende Kaliumsalz zu explosivem Zerfall. Auch die wässerigen Lösungen sind gelb gefärbt; nach etwa 15 Minuten ist die Färbung jedoch verblaßt, und Sauerstoffentwicklung setzt ein.

4.61. Ammoniak

Das Salz wird mit 10 ml einer gesättigten Lösung von NH_3 in Alkohol gefällt.

	$(NH_4)_2O$ %	WO_3 %	O_{akt} %	Verhältnis $(NH_4)_2O:WO_3$	Verhältnis $WO_3:O_{akt}$
1	14.77	65.1	16.53	1:0.99	1:3.68
2	14.4	64.13	17.1	1:1	1:3.86

4.62. Guanidin

Das Salz ist orange-gelb gefärbt.

	$[C(NH_2)_3]_2O$ %	WO_3 %	O_{akt} %	Verhältnis $[C(NH_2)_3]_2O$: WO_3	Verhältnis $WO_3:O_{akt}$
1	31.15	52.0	12.81	1:0.98	1:3.57
2	30.23	50.47	13.3	1:0.98	1:3.82

4.63. Diäthylamin

	$[(C_2H_5)_2NH_2]_2O$ %	WO_3 %	O_{akt} %	Verhältnis $[(C_2H_5)_2NH_2]_2O$: WO_3	Verhältnis $WO_3:O_{akt}$
1	33.9	49.3	12.96	1:1.03	1:3.81
2	34.28	48.86	12.14	1:1.01	1:3.60

4.64. Triäthylamin

Das Salz ist alkohollöslich. Es wird aus überwiegend ätherischer Lösung gefällt.

	$[(C_2H_5)_3NH]_2O$ %	WO_3 %	O_{akt} %	Verhältnis $[(C_2H_5)_3NH]_2O$: WO_3	Verhältnis $WO_3:O_{akt}$
1	41.46	43.62	11.38	1:1	1:3.78
2	40.3	43.25	11.50	1:1.02	1:3.85

4.65. Sekundäres n-Butylamin (2-Aminobutan) und tertiäres n-Butylamin (Isobutylamin)

Beide Salze sind alkohollöslich und müssen aus überwiegend ätherischer Lösung gefällt werden. Wie aus den Analysenergebnissen ersichtlich, sind beide Salze wasserfrei. Sie zeichnen sich durch größte Haltbarkeit aus und sind von allen insgesamt dargestellten Peroxowolframaten allein kristallin. Während das sek. n-Butylammoniumsalz in gelben Plättchen kristallisiert, scheidet sich das tert. n-Butylammoniumperoxowolframat feinkristallin ab. Die Röntgendiagramme zeigen eine große Zahl von Reflexen, die sich durch große Intensität auszeichnen. Die Diagramme haben keine Ähnlichkeit miteinander. Demnach ist die Struktur der beiden n-Butylammoniumperoxomonowolframate verschieden.

	$(C_4H_9NH_2)_2O$ %	WO_3 %	O_{akt} %	Verhältnis $(C_4H_9NH_2)_2O$: WO_3	Verhältnis $WO_3:O_{akt}$
Salz des 2-Amino- butans	35.92 35.8	50.7 51.02	13.71 13.3	1:1 1:1.01	1:3.92 1:3.78
Salz des Isobutyl- amins	35.9 35.69	50.67 50.94	13.46 13.38	1:1 1:1.01	1:3.85 1:3.81

4.66. Äthylamin, n-Butylamin, n-Amylamin

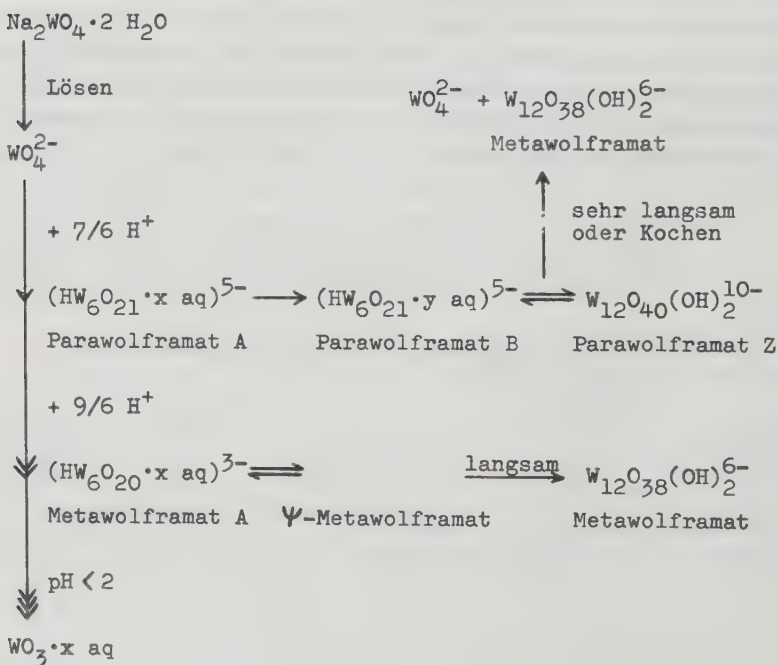
Auch diese Salze sind alkohollöslich. Im Gegensatz zu den unter 4.65 beschriebenen, sind alle drei Salze außerordentlich unbeständig. Der Niederschlag verwandelt sich, teilweise schon Sekunden nach seiner Bildung, in eine gelbe, zerfließende, Sauerstoff abspaltende Masse. Bei -20°C ist die Haltbarkeit größer, doch schon während des Filtrationsvorganges tritt Zersetzung ein. Bei der Analyse wird wieder das Base-Säure-Verhältnis 1:1 gefunden, die Verhältnisse $\text{WO}_3 : \text{O}_{\text{akt}}$ schwanken zwischen 1:1.5 und 1:3, je nach Grad der Zersetzung. Dieser erstaunliche Unterschied in der Beständigkeit wird besonders beim Vergleich der drei Butylammonium-Salze deutlich. Die pK-Werte der drei Butylamine unterscheiden sich nur geringfügig. Die Ursache kann daher nur in dem verschiedenen räumlichen Bau der Kationen zu suchen sein. Die Kationen mit verzweigten Ketten haben gegenüber den Kationen mit geraden Ketten Halbkugel- bzw. Kugelform. Auf Grund ihres größeren Volumens können sie vielleicht die Atome des aktiven Sauerstoffs einschließen und so ihre Entfernung aus dem Molekülverband behindern.

5. Diskussion

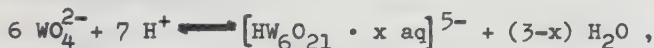
Für die in dieser Arbeit beschriebenen Peroxowolframate konnte bisher lediglich die analytische Zusammensetzung angegeben werden. Für die Aufstellung einer Formel reichen die Ergebnisse der chemischen Analyse nicht aus. Man muß sich weitgehend physikalischer Untersuchungsmethoden bedienen.

5.1. Über Isopolywolframate

Über Isopolywolframate ist bereits eine Vielzahl von Untersuchungen gemacht worden. Eine umfangreiche Übersicht wurde von D.L. KEPERT¹⁷⁾ gegeben. Die beim Ansäuern von Wolframatlösungen ablaufenden Vorgänge können folgendermaßen zusammengefaßt werden:



Beim Ansäuern einer Wolframatlösung bildet sich im pH-Bereich 5-6 (Säuregrad $X=7/6=1.167$) in schneller Reaktion das Parawolframation A

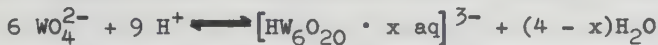


(aq = Strukturwasser). Diffusionsmessungen¹⁸⁾, kryoskopische Untersuchungen^{19,20)} und Molmassebestimmungen^{21,22,23)}

mit der Ultrazentrifuge bestätigen das Parawolframation A als hexamer. Beim längeren Stehen wandelt es sich in das dodekamere Parawolframat Z^{20,22,24,25)}, $\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2^{10-}$ um. Zwischen den Parawolframationen A und Z besteht ein Gleichgewicht, in dem als Zwischenprodukt das Parawolframation B²⁷⁾ auftritt. Die drei Parawolframate unterscheiden sich in ihren Reaktionen. Während das Parawolframation A sofort mit H_2O_2 ³⁾ unter Bildung von H^+



reagiert, zeigen die Parawolframationen B und Z dieses Verhalten nicht. Parawolframat Z wird durch Cs^+ und Sr^{2+} ^{28,29)} gefällt, die Parawolframate A und B bilden mit Cd^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} u.a. Komplexe³⁰⁾. Parawolframat Z reagiert in wässriger Lösung schwach alkalisch, die Parawolframate A und B dagegen schwach sauer. Schließlich löst sich das Parawolframat A im Gegensatz zu B und Z sehr schnell in Wasser. Bei noch längerem Altern der Lösung kommt es teilweise zur Bildung von Monowolframat WO_4^{2-} und Metawolframat $\text{W}_{12}\text{O}_{38}(\text{OH})_2^{6-}$ ^{28,31,32)}. Im pH-Bereich 3-4 (Säuregrad $X=1.50$) wird gemäß



das Metawolframation A³³⁾ gebildet, das sich langsam in das "echte Metawolframation"^{20,32)} umwandelt. Als Zwischenprodukt tritt das Ψ -Metawolframation^{19,34)} auf, das nach neuesten Molmassebestimmungen³²⁾ mit der Ultrazentrifuge 24-fach aggregiert sein soll. Es wurde die Formel $\text{W}_{24}\text{O}_{72}(\text{OH})_{12}^{12-}$ vorgeschlagen. Oberhalb $X=1.50$ wird von O.GLEMSER et. al.³²⁾ ein weiteres Isopolyanion vermutet, das "Polywolframat Y" $[\text{W}_{12}\text{O}_x(\text{OH})_y]^{72-(2x+y)}$, das sich in Ψ -Metawolframat umwandeln soll. Sehr wahrscheinlich treten intermediär weitere kurzlebige Polyanionen auf. Bei potentio-

metrischen Titrationen in einer Strömungsapparatur ³⁵⁾ wurde von SCHWARZENBACH ein Polywolframation mit einer Lebensdauer von 10^{-2} sec entdeckt, dem wahrscheinlich die Zusammensetzung $H_2W_4O_{16}^{3-}$ zukommt. Ein Tetrawolframation konnte A. HÜLLEN ³⁶⁾ auch als ein Bauelement des festen wasserhaltigen Lithiumwolframats $Li_2WO_4 \cdot 4/7 H_2O$ röntgenstrukturanalytisch nachweisen.

Aus angesäuerten Alkaliwolframatlösungen kristallisieren Alkaliisopolywolframate. Zu unterscheiden sind Parawolframate $5 Me_2O \cdot 12 WO_3 \cdot n H_2O$, sowie Meta- und Ψ -Metawolframate, die beide die Zusammensetzung $3 Me_2O \cdot 12 WO_3 \cdot n H_2O$ haben. Ferner ist ein Natriumsalz der Zusammensetzung $Na_2O \cdot 2 WO_3 \cdot 5 H_2O$ ³⁷⁾ bekannt. Durch Hydrolyse von Wolfram(VI)-Säure-tetramethylester in Gegenwart von Piperidin konnte ein Hexawolfram ³⁸⁾ $[(C_5H_{11}NH)_5HW_6O_{21}]$ oder $(C_5H_{11}NH)_5H_3W_6O_{22}]$ dargestellt werden, das die für das Parawolfram A typischen Reaktionen zeigt. Wird der Ester in Gegenwart von in Methanol gelöstem Kalium- oder Ammoniumacetat hydrolysiert, kommt es zur Bildung von Salzen des Parawolframations B ³⁹⁾. Aus äthanolischer Lösung wurde ein Salz der Zusammensetzung $6 K_2O \cdot 12 WO_3$ erhalten, dessen Röntgendiagramm mit dem des Kaliumparawolframats B übereinstimmt. Das kann nur bedeuten, daß ein weiteres H^+ im Parawolframation B durch ein Metallion ersetzbar ist. Das IR-Spektrum von $6 K_2O \cdot 12 WO_3 \cdot n H_2O$ ist dem Spektrum des aus wässriger Lösung erhältlichen $Na_2O \cdot 2 WO_3 \cdot 5 H_2O$ sehr ähnlich, so daß auch diese Verbindung als Salz der gleichen Hexawolframsäure angesehen werden muß. Worauf der Unterschied zwischen den Parawolframaten A und B beruht, ob auf einer Änderung im Strukturwassergehalt oder auf einer Umordnung, ist bisher nicht bekannt.

5.2. Untersuchungen an festen Peroxowolframaten

5.2.1. Infrarot-Spektren

Zur Aufnahme der Absorptions-Spektren im Wellenzahlbereich $4000-600\text{ cm}^{-1}$ diente ein IR 7-Spektrometer der Fa. Beckman; das Gerät ist ein Doppelmonochromator (NaCl-Prisma mit Gitter). Es wurden KBr-Preßlinge untersucht. Remissionsspektren im Wellenzahlbereich $10000-4000\text{ cm}^{-1}$ wurden an pulverförmigen Substanzen mit einem DK 2A(Beckman)-Gerät aufgenommen.

Untersucht wurden die folgenden röntgenamorphen, wasserhaltigen Peroxopolywolframate: $5\text{ K}_2\text{O} \cdot 12\text{ WO}_3 \cdot 20\text{ O}_{\text{akt}}$, $6\text{ K}_2\text{O} \cdot 12\text{ WO}_3 \cdot 20\text{ O}_{\text{akt}}$, $5(\text{C}_9\text{H}_7\text{NH})_2\text{O} \cdot 12\text{ WO}_3 \cdot 20\text{ O}_{\text{akt}}$, $3(\text{C}_9\text{H}_7\text{NH})_2\text{O} \cdot 12\text{ WO}_3 \cdot 11\text{ O}_{\text{akt}}$, $3(\text{C}_5\text{H}_5\text{NH})_2\text{O} \cdot 12\text{ WO}_3 \cdot 7\text{ O}_{\text{akt}}$, $5(\text{C}_5\text{H}_5\text{NH})_2\text{O} \cdot 12\text{ WO}_3 \cdot 20\text{ O}_{\text{akt}}$ und $6(\text{C}_5\text{H}_5\text{NH})_2\text{O} \cdot 12\text{ WO}_3 \cdot 20\text{ O}_{\text{akt}}$, sowie die Kaliumperoxowolframate $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{WO}_3 \cdot 4\text{ O}_{\text{akt}}$ und $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{WO}_3 \cdot 2\text{ O}_{\text{akt}}$. Alle Isopolywolframate zeigen breite Absorptionsbanden im Bereich der HOH- bzw. OH-Valenzschwingungen ($3000-3700\text{ cm}^{-1}$) sowie der HOH-Deformationsschwingungen ($1550-1700\text{ cm}^{-1}$). Im Bereich unterhalb 1000 cm^{-1} liegen die für die Isopolywolframat-Ionen charakteristischen WO-Valenz- und Deformationsschwingungen. An Abb. 1 ist deutlich erkennbar, daß mit Hilfe des IR-Spektrums Isopolywolframate verschiedener Struktur unterschieden werden können.

Beim Vergleich der IR-Spektren der Peroxoisopolywolframate (Abb. 2 - 4) mit den in Abb. 1 abgebildeten IR-Spektren von Isopolywolframaten kann Ähnlichkeit festgestellt werden. Vergleicht man die Spektren der Peroxoisopolywolframate untereinander, so ist eine große Übereinstimmung unverkennbar:

Frequenzen (in cm^{-1})

5K ₂ O·12WO ₃ ·20 O _{akt}	963	865	842		784		630
6K ₂ O·12WO ₃ ·20 O _{akt}	957	863	840		780		627
5(C ₉ H ₇ NH) ₂ O·12WO ₃ ·20 O _{akt}	968	866	840	813	778	730	630
3(C ₉ H ₇ NH) ₂ O·12WO ₃ ·11 O _{akt}	963	872	839	814	775	726	636
5(C ₅ H ₅ NH) ₂ O·12WO ₃ ·20 O _{akt}	968	875	840		770		681
6(C ₅ H ₅ NH) ₂ O·12WO ₃ ·20 O _{akt}	971	865	836		790		681
3(C ₅ H ₅ NH) ₂ O·12WO ₃ · 7 O _{akt}	968	875	840		764		682

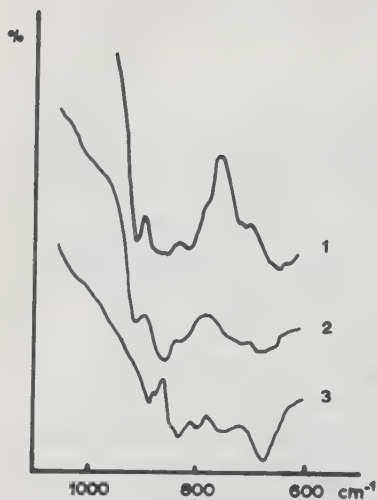


Abb. 1

IR-Spektren von

- 1 Piperidinium-
parawolframat A
- 2 Ammoniumparawolframat B
- 3 Ammoniumparawolframat Z

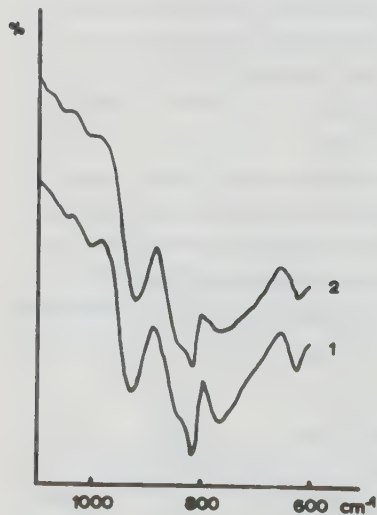


Abb. 2

IR-Spektren von

- 1 $5K_2O \cdot 12WO_3 \cdot 20 O_{akt}$
- 2 $6K_2O \cdot 12WO_3 \cdot 20 O_{akt}$

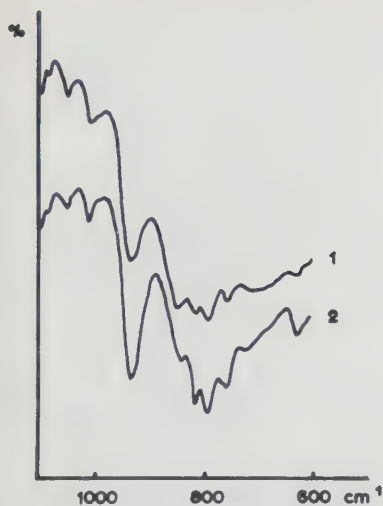


Abb. 3

IR-Spektren von

- 1 $3(\text{C}_9\text{H}_7\text{NH})_2\text{O} \cdot 12\text{WO}_3 \cdot 11 \text{O}_{\text{akt}}$
- 2 $5(\text{C}_9\text{H}_7\text{NH})_2\text{O} \cdot 12\text{WO}_3 \cdot 20 \text{O}_{\text{akt}}$

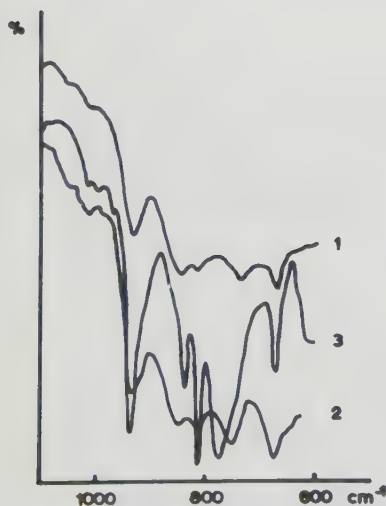


Abb. 4

IR-Spektren von

- 1 $3(\text{C}_5\text{H}_5\text{NH})_2\text{O} \cdot 12\text{WO}_3 \cdot 7 \text{O}_{\text{akt}}$
- 2 $5(\text{C}_5\text{H}_5\text{NH})_2\text{O} \cdot 12\text{WO}_3 \cdot 20 \text{O}_{\text{akt}}$
- 3 $6(\text{C}_5\text{H}_5\text{NH})_2\text{O} \cdot 12\text{WO}_3 \cdot 20 \text{O}_{\text{akt}}$

Besonders die Spektren von Peroxowolframaten mit gleichen Kationen, aber verschiedener Zusammensetzung sind nahezu identisch. Die beim Vergleich der Spektren von Salzen mit unterschiedlichen Kationen auftretenden Abweichungen dürften in erster Linie auf den Umstand zurückzuführen sein, daß im Spektrum von Pyridin und Chinolin im Bereich der WO-Absorptionsbanden ebenfalls starke Banden auftreten, die sich mit den WO-Banden überlagern. Aus der sehr großen Ähnlichkeit der IR-Spektren der verschiedenen Peroxoisopolywolframate muß der Schluß gezogen werden, daß trotz unterschiedlicher analytischer Zusammensetzung die Struktur der Isopolyanionen gleich ist.

Interessanterweise ähneln die Spektren der Kaliumperoxo-(5:12)- und (6:12)-wolframate sehr stark dem von FERGUSSON⁸⁾ gemessenen Spektrum der Verbindung $\text{KHW}_6 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (960, 850, 833, 768 cm^{-1}). Diese Verbindung wurde nach der Methode von JAHR und LOTHER³⁾ dargestellt. JAHR und BLANKE⁵⁾ hatten aber später gezeigt, daß das KHW_6 als Salz der Peroxiwolframsäure $\text{K}_2\text{W}_{20}\text{O}_{11}$ angesehen werden muß, da salzkryoskopische Messungen im Natrium-Eis-Eutektikum gezeigt haben, daß die Lösung dimere Anionen enthält. Die Verbindung $6 \text{K}_2\text{O} \cdot 12 \text{WO}_3 \cdot 20 \text{O}_{\text{akt}}$ unterscheidet sich vom $\text{K}_2\text{W}_{20}\text{O}_{11}$ formelmäßig nur dadurch, daß sie 1/6 aktiven Sauerstoff weniger enthält. Es ist möglich, daß FERGUSSON zwar $\text{K}_2\text{W}_{20}\text{O}_{11}$ dargestellt hatte, daß diese Verbindung aber bis zur Aufnahme des IR-Spektrums bereits Sauerstoff abgegeben hatte und in $6 \text{K}_2\text{O} \cdot 12 \text{WO}_3 \cdot 20 \text{O}_{\text{akt}}$ übergegangen war.

Wie nicht anders zu erwarten, hat das IR-Spektrum des Tetraperoxomonowolframats $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{WO}_3 \cdot 4 \text{O}_{\text{akt}}$ keine Ähnlichkeit mit den Spektren der Peroxopolywolframate (Abb. 5). Das Spektrum eines aus wässriger Lösung gewonnenen Salzes gleicher Zusammensetzung K_2WO_8 wurde von GRIFFITH¹¹⁾ aufgenommen. Im Gegensatz zu Abb. 5 weist dieses Spektrum nur eine einzige Bande bei 818 cm^{-1} auf. Auffällig dagegen ist die Ähnlichkeit des Spektrums $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{WO}_3 \cdot 4 \text{O}_{\text{akt}}$ mit dem IR-Spektrum des wasserhaltigen Lithiumwolframats $\text{Li}_2\text{WO}_4 \cdot 4/7 \text{H}_2\text{O}$.

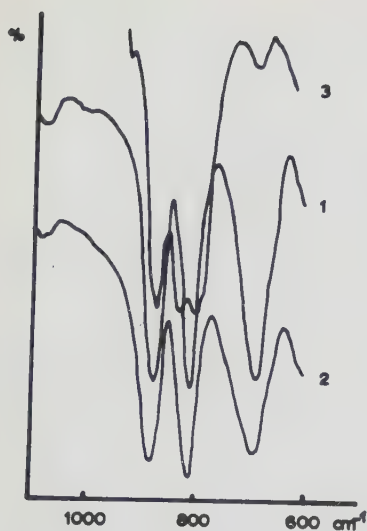


Abb. 5

IR-Spektren von

1 $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{WO}_3 \cdot 4 \text{O}_{\text{akt}}$

2 $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{WO}_3 \cdot 2 \text{O}_{\text{akt}}$

3 $\text{Li}_2\text{WO}_4 \cdot 4/7 \text{H}_2\text{O}$

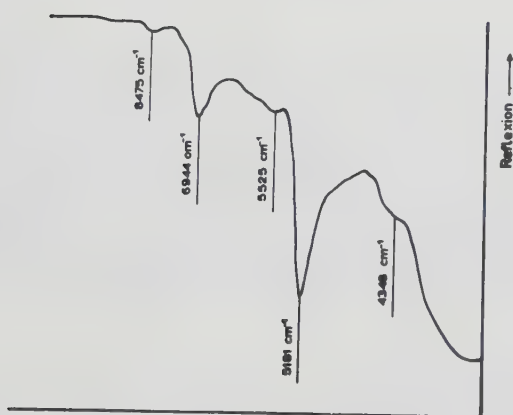


Abb. 6 Remissionsspektrum von $5\text{K}_2\text{O} \cdot 12\text{WO}_3 \cdot 20 \text{O}_{\text{akt}}$

Das IR-Spektrum von $K_2O \cdot WO_3 \cdot 2 O_{akt}$ ist mit dem Spektrum der peroxidreicheren Verbindung $K_2O \cdot WO_3 \cdot 4 O_{akt}$ identisch. Lediglich die Intensität der Banden ist etwas geringer (Abb.5).

Schwierig ist es, etwas über die Lage einer für die O-O-Schwingung charakteristischen Bande auszusagen. In der Literatur ⁴⁰⁾ wird der Absorptionsbereich $800-900\text{ cm}^{-1}$ angegeben. Gerade in diesem Bereich liegen aber die WO-Valenzschwingungen, so daß es leicht zu einer Überlagerung kommen kann. Als Bestätigung kann das Spektrum von K_2WO_8 angesehen werden, das nur eine einzige Bande aufweist, obwohl eine WO- und eine O-O-Bande auftreten muß. Vergleicht man die IR-Spektren der Peroxowolframate, so ist nur die Bande bei 840 cm^{-1} in allen Spektren vertreten. Auch diese Bande ist aber zweifellos in erster Linie eine WO-Bande, siehe Abb. 8. Daß eine Peroxidbande nicht erkennbar ist, könnte sich durch die Annahme erklären lassen, daß die Verbindung bei der Vorbereitung zur Aufnahme (Pressen der KBr-Pille und Reduktion des aktiven Sauerstoffs durch Br^-) zerstört wird. Ein Vergleichsspektrum mit einem KCl-Preßling ließ aber auch keinen Unterschied erkennbar werden. Im KCl-Preßling konnte analytisch eindeutig aktiver Sauerstoff nachgewiesen werden.

Aus den IR-Spektren im Wellenzahlbereich $4000-600\text{ cm}^{-1}$ geht nicht eindeutig hervor, ob neben dem vorhandenen Kristallwasser noch OH-Gruppen in den Peroxowolframaten vorhanden sind. Ein im nahen IR aufgenommenes Remissionsspektrum von $5 K_2O \cdot 12 WO_3 \cdot 20 O_{akt}$ hat bei 4348 cm^{-1} eine schwache, für die MeOH-Kombinationsschwingung ($\nu + \delta$) charakteristische Bande (Abb. 6). Eine Entscheidung läßt sich aber erst mit Hilfe von Kernresonanzmessungen treffen.

5.22. Temperungsversuche

Das Kaliumperoxoparawolframat $5 K_2O \cdot 12 WO_3 \cdot 20 O_{akt} \cdot n H_2O$ wurde bei $50^\circ C$ im Vakuumtrockenschrank getempert. Nach 1 Stunde war $1/5$ des aktiven Sauerstoffs abgegeben worden. Die Sauerstoffabgabe schreitet fort, bis sich nach einigen Stunden ein Verhältnis $WO_3 : O_{akt}$ von $1:0.95$ ein-

gestellt hat. Dieses Verhältnis ist unter den oben genannten Bedingungen auch nach 24 Stunden noch konstant. Erhöht man die Temperatur auf 120°C, dann wird innerhalb von zwei Stunden der gesamte aktive Sauerstoff abgespalten. Bei 200°C ist schon nach einigen Minuten kein aktiver Sauerstoff mehr nachweisbar. Das gleiche Verhalten zeigt das $6 \text{ K}_2\text{O} \cdot 12 \text{ WO}_3 \cdot 20 \text{ O}_{\text{akt}} \cdot n \text{ H}_2\text{O}$. Beim Erwärmen von $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{WO}_3 \cdot 1.3-1.5 \text{ O}_{\text{akt}} \cdot n \text{ H}_2\text{O}$ auf 50°C im Vakuum ändert sich der Gehalt an aktivem Sauerstoff nur geringfügig. Das gilt ebenfalls für die Pyridin- und Chinolinperoxowolframate mit dem Base-Säure-Verhältnis 3:12. Nach der Temperung der Kaliumperoxopolywolframate mit den Base-Säure-Verhältnissen 5:12 und 6:12 bei 50°C machen sich Unterschiede in den physikalischen Eigenschaften bemerkbar. Während die ursprünglichen Substanzen sehr leicht und schnell in Wasser löslich sind, dauert es nun mehrere Minuten, bis vollständige Lösung eintritt. Nach der Temperung bei 200°C bleibt das (5:12)-Peroxowolframat schwerer löslich, das (6:12)-Peroxowolframat löst sich dagegen wieder sehr leicht.

Von den getemperten Substanzen wurden IR-Spektren aufgenommen (Abb.7). Im Bereich der WO-Valenzschwingungen sind deutliche Unterschiede zu den ursprünglichen Substanzen festzustellen. Die Spektren der bei 50°C und 200°C getemperten Substanzen unterscheiden sich kaum. Während mit der Abgabe der vier schwächer gebundenen Sauerstoffatome offenbar eine Strukturänderung verbunden ist, bleibt das Gitter auch nach Abgabe aller Sauerstoffatome unverändert. Ein Vergleich dieser Spektren mit Abb. 1 zeigt die völlige Identität mit dem Spektrum des Parawolframats B. Daraus muß geschlossen werden, daß die peroxidfreien Substanzen Parawolframate B sind und die bei 50°C getemperten Salze, denen die Zusammensetzung $5 \text{ K}_2\text{O} \cdot 12 \text{ WO}_3 \cdot 11 \text{ O}_{\text{akt}} \cdot n \text{ H}_2\text{O}$ bzw. $6 \text{ K}_2\text{O} \cdot 12 \text{ WO}_3 \cdot 11 \text{ O}_{\text{akt}} \cdot n \text{ H}_2\text{O}$ zukommt, eine dem Parawolframat B analoge Anionenstruktur haben. Die chemischen Eigenschaften des bis zur Abgabe allen aktiven Sauerstoffes getemperten Kalium-(5:12)peroxowolframats sind ebenfalls die eines Parawolframats B: Die Substanz löst sich sehr langsam in Wasser, die wässrige Lösung reagiert schwach sauer; mit Sr^{2+} erfolgt

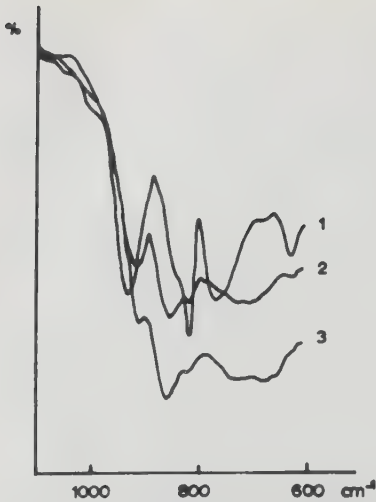


Abb. 7

- 1 IR-Spektrum von
 $5K_2O \cdot 12WO_3 \cdot 20 O_{akt}$
- IR-Spektren der
- 2 3 Std. bei $50^\circ C$
- 3 3 Std. bei $200^\circ C$
- getemperten Substanz

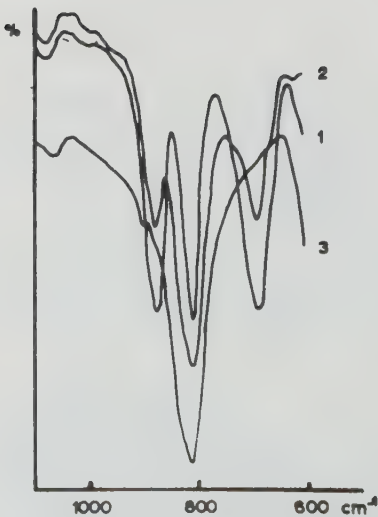


Abb. 8

- 1 IR-Spektrum von
 $K_2O \cdot WO_3 \cdot 4 O_{akt}$
- IR-Spektren der
- 2 2 Std. bei $100^\circ C$
- 3 3 Std. bei $150^\circ C$
- getemperten Substanz

keine Fällung; mit H_2O_2 reagiert die Lösung nicht sofort.

Die ungetemperten Kaliumperoxopolywolframate könnten eine dem Parawolframat A ähnliche Struktur haben. Dafür spricht eine gewisse Ähnlichkeit der IR-Spektren. Auch ihre auffallend leichte Wasserlöslichkeit erinnert an die Parawolframate A.

Das Kaliumperoxowolframat $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{WO}_3 \cdot 4 \text{O}_{\text{akt}} \cdot n \text{H}_2\text{O}$ wurde 2 Stunden bei 100°C getempert. Nach 3 Stunden Temperung bei 150°C war die Substanz peroxidfrei. Von den getemperten Substanzen wurden IR-Spektren aufgenommen (Abb. 8). Im Bereich der WO -Schwingungen machen sich deutliche Unterschiede bemerkbar. Das Spektrum der peroxidfreien Substanz entspricht dem des wasserfreien Lithiumwolframats. Mit dem Abbau des aktiven Sauerstoffs geht eine Strukturänderung einher. Das wasserhaltige Lithiumwolframat und das Kaliumperoxowolframat $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{WO}_3 \cdot 4 \text{O}_{\text{akt}} \cdot n \text{H}_2\text{O}$ verändern beim Abbau des Kristallwassers bzw. des aktiven Sauerstoffs ihre Kristallstruktur offensichtlich in ähnlicher Weise. Auf Grund dieses Verhaltens und der Verschiedenheit des IR-Spektrums von dem des von GRIFFITH aus wässriger Lösung gewonnenen K_2WO_8 , muß der Schluß gezogen werden, daß das aus organischer Lösung dargestellte Peroxomonowolframat in Wirklichkeit polymer ist. Möglicherweise ist das Anion im Festzustand tetramer, wie das von HÜLLEN im $\text{Li}_2\text{WO}_4 \cdot 4/7 \text{H}_2\text{O}$ nachgewiesene $\text{W}_4\text{O}_{16}^{8-}$. In wässriger Lösung, ebenso wie bei erhöhten Temperaturen, ist die polymere Struktur nicht beständig.

Röntgendiagramme konnten zur Auswertung nicht herangezogen werden, da sich alle Substanzen als röntgenamorph erwiesen.

5.23. ^1H -Kernresonanzspektren

Die Protonenresonanzspektren wurden mit einem Breitlinien-Spektrometer der Fa. Varian aufgenommen. Die Senderfrequenz betrug 60 MHz, das Magnetfeld wurde mit 40 Hz moduliert. Es wurde im Temperaturbereich von $+20^\circ\text{C}$ bis -190°C gemessen.

Die abgebildeten Kurven (Abb. 11 - 13) geben die ersten Ableitungen $f'(H)$ der bei -190°C gemessenen Protonenresonanzabsorptionskurven wieder. Bei -190°C liegen starre Kristallgitter vor. Wenn im starren Gitter nur Kristallwasser vorhanden ist, erhält man die für ein Zweispinsystem charakteristische breite Absorptionskurve, z.B. im Falle des $\text{CeSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (Abb. 9). Enthält das Gitter ausschließlich Protonen von OH-Gruppen, wie z.B. im $\text{K} [\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4]$ dann nimmt das Absorptionsspektrum die schmale Form der Kurve in Abb. 10 an. Zu einer Überlagerung beider Kurven kommt es, wenn Kristallwasser und OH-Gruppen nebeneinander vorliegen. Dies ist offenbar bei den untersuchten Peroxowolframat (Abb. 11 - 13) der Fall. Bei $+20^\circ\text{C}$ ist das Wasser im Kristallgitter beweglich; die Absorptionskurven sind dann viel schmaler.

Gemessen wurden die Protonenresonanzspektren der Verbindungen $5 \text{K}_2\text{O} \cdot 12 \text{WO}_3 \cdot 20 \text{O}_{\text{akt}} \cdot n \text{H}_2\text{O}$ (Abb. 11), $6 \text{K}_2\text{O} \cdot 12 \text{WO}_3 \cdot 20 \text{O}_{\text{akt}} \cdot n \text{H}_2\text{O}$ (Abb. 12) und $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{WO}_3 \cdot 4 \text{O}_{\text{akt}} \cdot n \text{H}_2\text{O}$ (Abb. 13). Der äußere Teil der Kurven ist auf das Vorhandensein von Kristallwasser zurückzuführen. Der Abstand zwischen Maximum und Minimum ist ein Maß für den mittleren Abstand benachbarter Protonen. Nach van VLECK⁴¹⁾ ist im starren Gitter der Wert des zweiten Moments und damit die Breite der Absorptionskurve um so größer, je kleiner der Protonen-Protonen-Abstand, d.h. je stärker die Dipol-Dipol-Wechselwirkung der Protonen ist. Da der Abstand der Protonen desselben Wassermoleküls kleiner ist als der H-H-Abstand zwischen einzelnen OH-Gruppen sowie OH-Gruppen und H_2O -Molekülen, resultiert eine breite Absorptionskurve. Bei den untersuchten Kaliumperoxowolframat ergibt sich eine

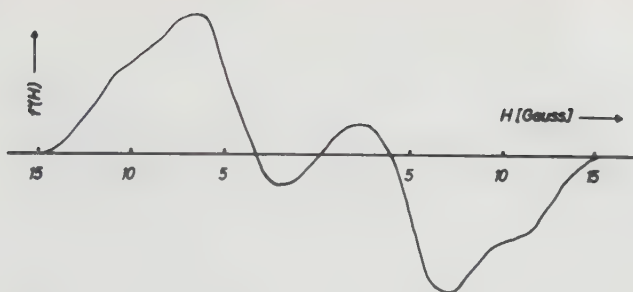


Abb. 9 KMR-Spektrum von $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ bei -190°C

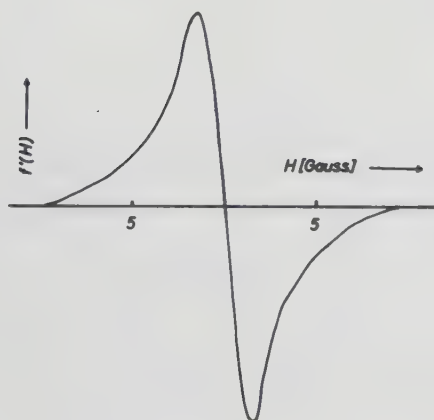


Abb. 10 KMR-Spektrum von $\text{K}[\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4]$ bei -190°C

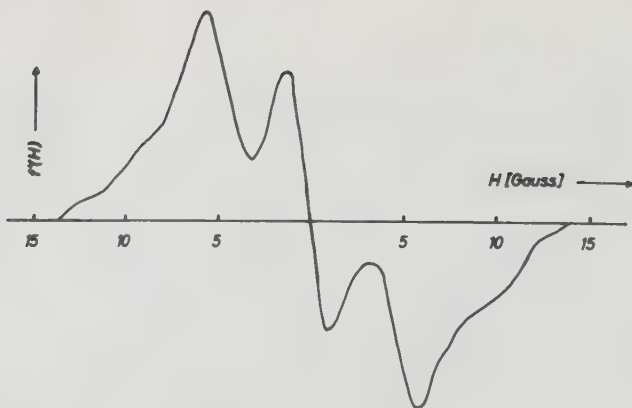


Abb. 11 KMR-Spektrum von $5\text{K}_2\text{O} \cdot 12\text{WO}_3 \cdot 20 \text{O}_{\text{akt}} \cdot n \text{H}_2\text{O}$
bei -190°C

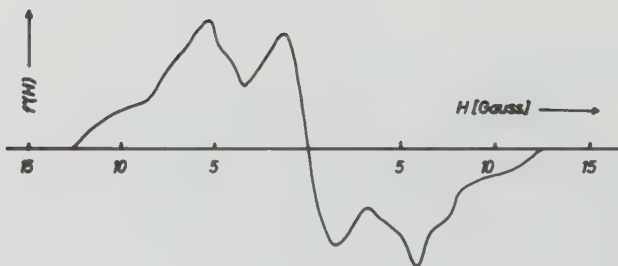


Abb. 12 KMR-Spektrum von $6\text{K}_2\text{O} \cdot 12\text{WO}_3 \cdot 20 \text{O}_{\text{akt}} \cdot n \text{H}_2\text{O}$
bei -190°C

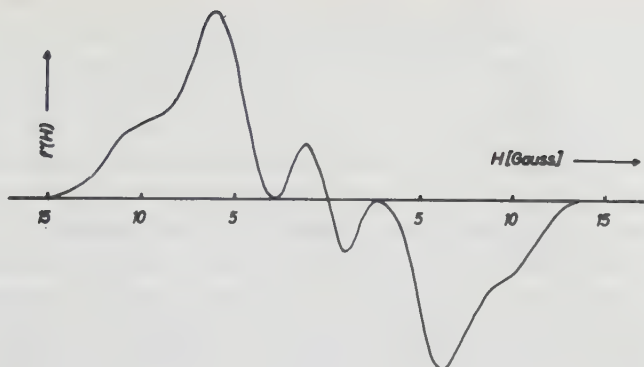


Abb. 13 KMR-Spektrum von $K_2O \cdot WO_3 \cdot 4 O_{akt}$ bei $-190^\circ C$

Linienbreite von 12 Gauß. Der innere Teil der Kurven stammt von OH-Gruppen. Die Linienbreite der OH-Absorptionskurven der Kaliumperoxowolframate beträgt übereinstimmend 2.5 Gauß. Dieser Wert stimmt sehr gut überein mit der von O. GLEMSER und Mitarbeitern ³⁰⁾ für Kaliumparawolframat gemessenen OH-Gruppenlinienbreite von 2.6 Gauß.

Somit hat die Aufnahme der KMR-Spektren ergeben, daß in den drei untersuchten Kaliumperoxowolframaten neben Kristallwasser OH-Gruppen im Kristallgitter vorhanden sind. Die Anwesenheit von OH-Gruppen im Gitter des Kaliumperoxowolframats $K_2O \cdot WO_3 \cdot 4 O_{akt} \cdot n H_2O$ ist überraschend. Dieser Befund wird jedoch erklärbar, wenn man dem Anion im festen Peroxowolframat $K_2O \cdot WO_3 \cdot 4 O_{akt} \cdot n H_2O$ eine polymere Struktur zuordnet. Damit erfährt diese bereits bei der Auswertung der IR-Spektren gemachte Annahme durch das KMR-Spektrum eine Bestätigung.

Die (5:12)- und (6:12)-Kaliumperoxowolframate enthalten mehr OH-Gruppen als das $K_2O \cdot WO_3 \cdot 4 O_{akt} \cdot n H_2O$. Von großem Interesse wäre es, die KMR-Spektren quantitativ auszuwerten, um Aussagen über die Anzahl der OH-Gruppen im Gitter machen zu können. Zu diesem Zweck muß zunächst

jedes Spektrum in die Kristallwasser- und die OH-Absorptionskurve zerlegt werden. Von den Kristallwasserkurven der Peroxowolframate wird der äußere Teil nicht durch die Überlagerung verfälscht. Da sich die KMR-Spektren von Substanzen, die nur Kristallwasser enthalten im inneren Teil ihrer Absorptionskurven sehr ähnlich sind, kann der unbekannte innere Teil der H_2O -Absorptionskurven der Peroxowolframate daher ohne großen Fehler rekonstruiert werden, indem er durch den inneren Teil einer bekannten H_2O -Absorptionskurve, z.B. $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, ersetzt wird. Wenn der Verlauf der H_2O -Absorptionskurve feststeht, ist die Konstruktion der OH-Absorptionskurve der Peroxowolframate möglich. Hier müssen die äußeren Teile der Kurven ergänzt werden. Dies geschieht, indem die H_2O -Absorptionskurve von der Meßkurve subtrahiert wird. Zur Bestätigung der Richtigkeit wird die dabei resultierende Kurve ferner mit einer bekannten OH-Absorptionskurve gleicher Amplitude verglichen. Übereinstimmung ist zu erwarten, weil OH-Absorptionskurven im allgemeinen praktisch gleiche Linienbreite haben (2.5-3.0 Gauß).

Die Absorptionskurven, die ja die 1. Ableitungen wiedergeben, müssen nun integriert werden. Die Flächeninhalte unter den integrierten Kurven geben das Verhältnis der Protonen von OH und H_2O wieder. Für die Integration wurde ein graphisches Verfahren ⁴²⁾ angewendet.

Bei der Integration der Kristallwasser- und OH-Absorptionskurven von $5 \text{K}_2\text{O} \cdot 12 \text{WO}_3 \cdot 20 \text{O}_{\text{akt}} \cdot n \text{H}_2\text{O}$ (Abb. 14 + 15) ergeben die Auswertungen ein Protonenverhältnis OH: H_2O von 1:6.5. Die Verbindung enthält 9.5 ± 0.4 % Wasser. Da auf Grund der Molmassebestimmungen (s.5.3) in wässriger Lösung angenommen werden kann, daß die (5:12)- und (6:12)-Peroxowolframate hexamere Anionen enthalten, entfallen auf ein Mol des Kalium-(5:12)-peroxowolframats ~ 10.5 Mole Kristallwasser. Die Verbindung könnte demnach folgende Zusammensetzungen haben:

	Verhältnis OH:H ₂ O	Verhältnis Protonen(OH):Protonen(H ₂ O)
K ₅ [W ₆ O ₃₀ (OH)] ~10 H ₂ O	1:10	1:20
K ₅ [W ₆ O ₂₉ (OH) ₃] ~ 9 H ₂ O	3: 9	3:18 = 1:6
K ₅ [W ₆ O ₂₈ (OH) ₅] ~ 8 H ₂ O	5: 8	5:16 = 1:3.2
usw.		

Auf Grund des gefundenen Protonenverhältnisses von 1:6.5 ist anzunehmen, daß das Kalium-(5:12)-peroxowolframat die Zusammensetzung K₅[W₆O₂₉(OH)₃] ~ 9 H₂O hat.

Aus den Absorptionskurven für 6 K₂O · 12 WO₃ · 20 O_{akt} · n H₂O wurde ein Protonenverhältnis OH:H₂O von 1:8 berechnet. Da die Verbindung ~10.7 Moleküle Kristallwasser auf 6 W-Atome enthält (die Analyse ergab 9.5 ± 0.3 % Wasser), sind folgende Formeln möglich:

	Verhältnis OH:H ₂ O	Verhältnis Protonen(OH):Protonen(H ₂ O)
K ₆ [W ₆ O ₃₁] ~11 H ₂ O	0:11	
K ₆ [W ₆ O ₃₀ (OH) ₂] ~10 H ₂ O	2:10	2:20 = 1:10
K ₆ [W ₆ O ₂₉ (OH) ₄] ~ 9 H ₂ O	4: 9	4:18 = 1: 4.5
usw.		

Daraus folgt, daß das Kalium-(6:12)-peroxowolframat wahrscheinlich die Formel K₆[W₆O₃₀(OH)₂] ~10 H₂O hat.

Abb. 16 zeigt das KMR-Spektrum des bei 50°C im Vakuum getemperten Kalium-(6:12)-peroxowolframats. Auf Grund der Analyse

K ₂ O %	WO ₃ %	O _{akt} %	Verhältnis K ₂ O:WO ₃	Verhältnis WO ₃ :O _{akt}
14.88	74.3	4.76	1:2.02	1:0.93
14.85	74.18	4.87	1:2.03	1:0.95

$$K_2O + WO_3 + O_{akt} = 93.9 \% ; \quad \text{Wassergehalt} = 6.1 \%$$

hat die getemperte Substanz die Zusammensetzung 3K₂O·6WO₃·6 O_{akt}· 7 H₂O. Folgende Zusammensetzungen sind möglich:

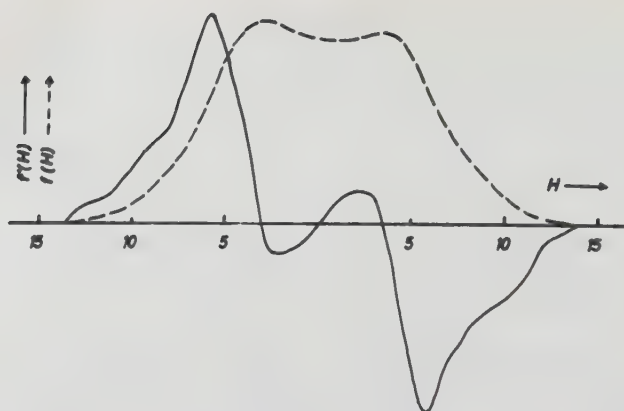


Abb. 14 Konstruierte (—) und integrierte (---) H_2O -Absorptionskurve von $5K_2O \cdot 12WO_3 \cdot 20 O_{akt} \cdot n H_2O$

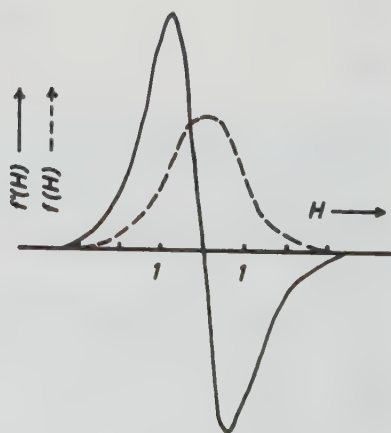


Abb. 15 Konstruierte (—) und integrierte (---) OH -Absorptionskurve von $5K_2O \cdot 12WO_3 \cdot 20 O_{akt} \cdot n H_2O$

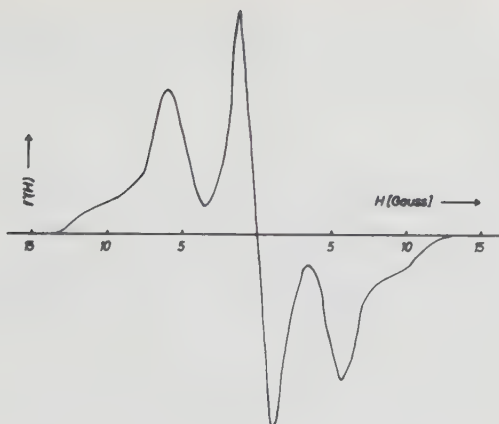


Abb. 16 KMR-Spektren von $3K_2O \cdot 6WO_3 \cdot 6O_{akt} \cdot 7H_2O$ bei $-190^\circ C$

	Verhältnis OH:H ₂ O	Verhältnis Protonen(OH):Protonen(H ₂ O)
$K_6[W_6O_{27}] \cdot 7H_2O$	0:7	
$K_6[W_6O_{26}(OH)_2] \cdot 6H_2O$	2:6	2:12 = 1:6
$K_6[W_6O_{25}(OH)_4] \cdot 5H_2O$	4:5	4:10 = 1:2.5
usw.		

Berechnet wurde ein Protonenverhältnis von 1:5. Das bestätigt, daß im Gitter des Kalium-(6:12)-peroxowolframats auf 6 W-Atome 2 OH-Gruppen entfallen.

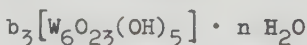
Selbstverständlich liegt es in der Natur des Auswertungsverfahrens, daß die Berechnungen mit einem Fehler behaftet sind. Das Verfahren soll daher nur als Näherungsverfahren angesehen werden. Doch selbst Fehler von $\pm 20\%$ führen noch zu brauchbaren Ergebnissen, so daß die angenommenen Formeln als weitgehend gesichert betrachtet werden können. Zur Kontrolle wurde das KMR-Spektrum von $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ nach demselben Verfahren ausgewertet. Das Protonenverhältnis OH:H₂O wurde zu 1:4.3 berechnet (Theorie 1:4.0). Dieses Näherungsverfahren ist nur anwendbar, wenn sich Wasser- und OH-Teile

eines Absorptionsspektrums deutlich voneinander trennen lassen. Diese Voraussetzung ist in der Regel dann gegeben, wenn das Verhältnis $\text{OH}:\text{H}_2\text{O}$ klein ist. Nicht geeignet sind daher kristallwasserarme Verbindungen.

Aus den IR-Spektren war zu entnehmen, daß die (5:12)- und (6:12)-Kaliumperoxowolframate gleiche Anionenstruktur haben. Das Ergebnis der Kernresonanzmessungen steht damit in völligem Einklang. Die (6:12)-Verbindung $\text{K}_6[\text{W}_6\text{O}_{30}(\text{OH})_2] \cdot \sim 10 \text{ H}_2\text{O}$ kann einfach vom $\text{K}_5[\text{W}_6\text{O}_{29}(\text{OH})_3] \cdot \sim 9 \text{ H}_2\text{O}$ abgeleitet werden, indem darin ein weiteres H durch Kalium ersetzt wird.

Auch beim nicht peroxidhaltigen Kaliumparawolframat $\text{B K}_5\text{HW}_6\text{O}_{11} \cdot aq$ war bereits von J. FUCHS, K.F. JAHR und E.P. FLINDT ³⁷⁾ beobachtet worden, daß unter bestimmten Bedingungen ein weiteres H durch Kalium ersetzbar ist.

Kernresonanzmessungen von Peroxowolframat mit dem Base-Säure-Verhältnis 3:12 konnten nicht ausgeführt werden, da nur Salze mit protonenhaltigen Kationen zur Verfügung standen. Diesen Peroxowolframat wird in Übereinstimmung mit den anderen Verbindungen die Formel



zukommen. Ob die Peroxowolframate OH-Gruppen oder eventuell OOH-Gruppen enthalten, kann nicht entschieden werden.

5.3. Molekulargewichtsbestimmungen mit der Ultrazentrifuge

Die Versuche wurden ausgeführt mit einer "Spinco Model E Analytical Ultrazentrifuge" der Fa. Beckman unter Verwendung einer Schlierenoptik. Die Versuchstemperatur betrug 25°C , die Laufdauer 48 Stunden.

Die Molekulargewichtsbestimmungen wurden nach dem Sedimentationsgleichgewichtsverfahren ⁴³⁾ ermittelt. Die Bestimmungen mit der Ultrazentrifuge liefern nur das Gewichtsmittel des Molekulargewichts $M_g = (\sum_1 n_1 M_1^2) / (\sum_1 n_1 M_1)$. Mit Hilfe dieser Methode ist es aber möglich zu erkennen, ob die untersuchte Lösung einheitliche Teilchen oder ein Gemisch verschieden

schwerer Teilchen enthält ⁴⁴⁾. Bei Bestimmungen an dissoziierenden Verbindungen müssen die ungleich geladenen Ionen durch Zusatz eines Fremdelektrolyten entkoppelt werden ⁴⁴⁾. Bestimmt wurden die Ionengewichte folgender Peroxowolframate: $5 (C_5H_5NH)_2O \cdot 12 WO_3 \cdot 20 O_{akt} \cdot n H_2O$, $6 K_2O \cdot 12 WO_3 \cdot 20 O_{akt} \cdot n H_2O$ und $K_2O \cdot WO_3 \cdot 4 O_{akt} \cdot n H_2O$. Die Messungen wurden mit 1 %igen wässerigen Lösungen ausgeführt, denen 8 % KCl als Fremdelektrolyt zugesetzt wurde. Das Ionengewicht des Kalium-(5:12)-peroxowolframats konnte nicht bestimmt werden, da sich die Verbindung in der KCl-Lösung nicht vollständig löste. Folgende Ionengewichte wurden gefunden:

I	$5 (C_5H_5NH)_2O \cdot 12 WO_3 \cdot 20 O_{akt}$	1810
II	$6 K_2O \cdot 12 WO_3 \cdot 20 O_{akt}$	1840
III	$K_2O \cdot WO_3 \cdot 4 O_{akt}$	210

Aus den gemessenen Ionengewichten ist ersichtlich, daß die (5:12)- und (6:12)-Peroxopolywolframationen in wässriger Lösung den Kondensationsgrad 6 besitzen. Die Ionengewichte der Verbindungen I und II stimmen innerhalb der für Ultrazentrifugenbestimmungen anzunehmenden Fehlergrenze und unter Berücksichtigung der Tatsache, daß diese Verbindungen im gelösten Zustand im Verlauf der Messung Sauerstoff abspalten, überein mit dem Gewicht des Dekaperoxohehexawolframations $H_3W_6O_{31}^{5-}$ ($M_{ber} = 1618$) bzw. $H_2W_6O_{31}^{6-}$ ($M_{ber} = 1617$). Das Anion der Verbindung $K_2O \cdot WO_3 \cdot 4 O_{akt}$ ist in wässriger Lösung monomer. Für WO_8 errechnet sich ein Ionengewicht von 312.

5.4 Zur Nomenklatur der Peroxowolframate

Bei den bis jetzt dargestellten Peroxowolframaten treten die gleichen Base-Säure-Verhältnisse auf wie bei den peroxidfreien Wolframaten.

Bei den Wolframaten ist folgende Bezeichnungsweise üblich:

Base-Säure-Verhältnis	Benennung
1:1	Mono- oder Orthowolframat
1:2	Diwolframat

5:12

Parawolframat

1:4

Metawolframat

Diese Bezeichnungsweise ist zweifellos nicht sehr glücklich gewählt. Der Name Diwolframat ist irreführend, da die bis jetzt untersuchten Verbindungen keine dimeren Anionen enthalten: die aus Schmelzen erhaltenen Salze sind makromolekular und bilden Ketten, an deren Aufbau WO_6 -Oktaeder und WO_4 -Tetraeder beteiligt sind ⁴⁵⁾; die aus Lösungen gewonnenen Salze enthalten höchstwahrscheinlich Hexawolframationen.

Von den Para- und Metawolframaten gibt es jeweils mehrere, strukturell verschiedene Verbindungen. Man hilft sich in diesem Falle, indem unterschieden wird zwischen Parawolframat A, B, Z bzw. Metawolframat A usw. Damit gibt aber der Name nicht nur einen Hinweis auf die Zusammensetzung, sondern auch auf die Struktur. Aus diesem Grunde ist es unzweckmäßig, die Peroxoverbindungen den einfachen Wolframaten entsprechend als Peroxopara-, Peroxometawolframate usw. zu bezeichnen. Die IR-Spektren zeigen, daß die Verbindungen mit den Base-Säure-Verhältnissen 6:12, 5:12 und 3:12 sehr ähnliche Strukturen haben, und zwar Strukturen, die offenbar dem Parawolframat A verwandt sind. Möglich wäre also die Bezeichnung (6:12)- bzw. (5:12)- bzw. (3:12)-Peroxoparawolframat. Da aber durch die jetzt durchgeführten Untersuchungen sowohl der Kondensationsgrad als auch der Strukturwassergehalt der Polyanionen dieser drei Verbindungstypen als weitgehend gesichert betrachtet werden kann, scheint es zweckmäßiger, sie folgendermaßen zu benennen:

$[\text{H}_2\text{W}_6\text{O}_{32}]^{6-}$	Dihydrogen-dekaperoxo-hexawolframat
$[\text{H}_3\text{W}_6\text{O}_{32}]^{5-}$	Trihydrogen- " " "
$[\text{H}_5\text{W}_6\text{O}_{28}]^{3-}$	Pentahydrogen-hexaperoxo- "

Besonders problematisch ist die Benennung der Peroxowolframate der Zusammensetzung $b_2\text{O} \cdot \text{WO}_3 \cdot 4 \text{O}_{\text{akt}} \cdot n \text{H}_2\text{O}$. Für die aus wässriger Lösung dargestellten Verbindungen, die nach GRIFFITH nur eine Bande im IR-Spektrum zeigen und in Lösung monomer sind, ist sicher die Bezeichnung Tetraperoxomonowolframat richtig.

Für die durch Esterhydrolyse dargestellten Verbindungen, die, wie die Spektren zeigen, im festen Zustand sicher polymer sind und sehr wahrscheinlich sowohl tetraedrisch als auch oktaedrisch koordinierte Wolframatomte enthalten, ist diese Bezeichnungsweise ungünstig. Da aber bisher weder der Kondensationsgrad noch der Strukturwassergehalt bekannt sind, bleibt wohl nur die Möglichkeit, sie Tetraperoxo-orthowolframate zu nennen. Entsprechend wird für die Verbindungen $b_2O \cdot WO_3 \cdot 2 O_{akt} \cdot n H_2O$ der Name Diperoxo-orthowolframate vorgeschlagen.

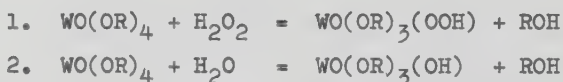
5.5 Über die Bindungsart des aktiven Sauerstoffs in den Peroxowolframat

Bei der Titration der Peroxowolframate mit arseniger Säure wird der Gesamtgehalt an aktivem Sauerstoff ermittelt. Über die Art der Bindung des aktiven Sauerstoffs, der echt peroxidisch, aber auch perhydratisch gebunden sein kann, vermag die Titration mit arseniger Säure nichts auszusagen. Das einzige bekannte Verfahren, das eine Unterscheidung ermöglicht, wurde von E.H. RIESENFELD ⁴⁶⁾ entwickelt. K.F. JAHR und E. LOTHER ³⁾ haben das Verfahren nachgeprüft und als nicht sehr geeignet befunden. Nach RIESENFELD sollen nur echte Peroxide aus einer bei pH 7 gepufferten KJ-Lösung Jod abscheiden. Das Jod wird durch Titration mit Thiosulfat bestimmt. Die nach diesem Verfahren für die dargestellten Peroxowolframate erhaltenen Ergebnisse liegen zwar 15-20 % unter den mit arseniger Säure ermittelten, Vergleichstitationen an $(NH_4)_2S_2O_8$ ergaben aber ebenfalls zu niedrige Werte. Es kann also daraus nicht mit Sicherheit geschlossen werden, ob in den beschriebenen Peroxowolframatn der aktive Sauerstoff zum Teil auch perhydratisch gebunden ist. Aufschlußreicher ist das Verhalten der Peroxowolframate in alkalischer Lösung. Wäre der aktive Sauerstoff ganz oder teilweise perhydratisch gebunden, so müßte beim Lösen in Wasser H_2O_2 abgespalten werden, das sich durch Zugabe von Alkali zersetzen würde. Es wurde aber bei keinem der dargestellten Salze Sauerstoffentwicklung beobachtet. Aus der Tat-

sache, daß die Dihydrogen- und Trihydrogendekaperoxo-hexawolframate im Vakuum bei 50°C eine reproduzierbare Menge des aktiven Sauerstoffs abgeben, ist lediglich zu schließen, daß die Bindungsfestigkeit des aktiven Sauerstoffs unterschiedlich sein muß; 40 % des aktiven Sauerstoffs sind lockerer gebunden. Die Möglichkeit, daß es sich dabei um kristallwasserartig gebundenes H_2O_2 handelt, kann zwar nicht ganz außer Acht gelassen werden, ist aber doch weniger wahrscheinlich.

5.6 Überlegungen zum Reaktionsverlauf der Perhydrolyse

Der Einfluß der Temperatur auf die Zusammensetzung der Peroxowolframate wirft die Frage nach der Art der Reaktionen auf, die bei der Perhydrolyse des Wolframsäuremethylesters in organischen Lösungsmitteln mit wasserhaltigem H_2O_2 ablaufen. Prinzipiell denkbar wären die Reaktionsschritte:



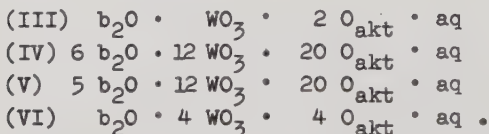
Die so teilweiseverseiften Estermoleküle können durch Verseifung einer weiteren Alkoxygruppe oder durch Kondensation mit einem anderen Estermolekül weiterreagieren. Für jede dieser Reaktionen wären verschiedene Reaktionsgeschwindigkeiten charakteristisch, die von der Konzentration der reagierenden Stoffe und der Temperatur abhängig sind. Daß die Verseifung des Esters nur nach Reaktion 1 erfolgt, ist nicht möglich, da dann eine Kondensation nur zu Verbindungen führen könnte, in denen die W-Atome über Peroxidgruppen verknüpft sind. Dies ist aber sicher nicht der Fall; denn sonst müßten sich die Peroxopolywolframate in ihren Strukturmerkmalen (Spektren usw.) viel stärker von den Polywolframat-
en unterscheiden. Ferner könnten durch eine reine Perhydrolyse alkoxidfreie Salze mit weniger als 4 aktiven Sauerstoffatomen pro W-Atom nur unter Sauerstoffentwicklung entstehen, die aber nicht beobachtet wurde.

Bei der Bildung der Salze müssen also sowohl Perhydrolyse- als auch Hydrolysereaktionen ablaufen. Über die Reihenfolge der einzelnen Teilreaktionen lassen sich noch keine Aussagen machen. Die Bildung peroxidärmerer Verbindungen bei tieferen Temperaturen spricht dafür, daß die Perhydrolyse bei Temperaturerniedrigung stärker verlangsamt wird als die Hydrolyse.

6. Zusammenfassung

Bekannt sind die aus wässriger Lösung erhältlichen Peroxowolframate (I) $b_2O \cdot WO_3 \cdot 4 O_{akt} \cdot aq$ (b = einwertiges Kation, aq = Wasser) und (II) $b_2O \cdot 2 WO_3 \cdot 4 O_{akt} \cdot aq$. Die Frage, ob ferner Salze peroxidierter Polywolframsäuren darstellbar sind, war bisher nicht geklärt.

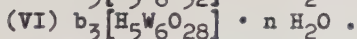
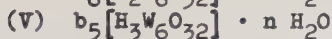
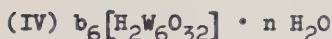
Durch Verseifung von in Äthanol gelöstem Wolfram(VI)-säure-tetramethylester mit 85 %igem Wasserstoffperoxid in Gegenwart von Basen wurden jetzt neben dem genannten Verbindungstyp I weitere Peroxowolframate dargestellt. Sie haben die analytische Zusammensetzung



Mit folgenden Basen wurden Peroxowolframate erhalten: Kaliumhydroxid (I, III, IV, V), Ammoniak (I), Piperidin (IV), Chinolin (V, VI), Pyridin (IV, V, VI), Guanidin (I), Mono-, Di- und Triäthylamin (I), primäres, sekundäres und tertiäres n-Butylamin (I). Welcher Verbindungstyp jeweils gebildet wird, hängt von den Konzentrationen der Reaktionspartner, der Reaktionstemperatur, dem pK-Wert der Base und möglicherweise vom sterischen Bau der Base ab.

Die IR-Spektren der Verbindungen (IV), (V) und (VI) sind im Wellenzahlbereich der WO-Schwingungen sehr ähnlich, was auf eine weitgehend gleichartige Struktur ihrer Polyanionen schließen läßt. Die wässrigen Lösungen des Kaliumsalzes vom Typ (IV) und des Pyridinsalzes vom Typ (V) enthalten nach Ultrazentrifugenbestimmungen hexamere Anionen. Aus Messungen der kernmagnetischen Protonenresonanz geht hervor, daß die Salze dieser Typen sowohl Kristallwasser als auch OH- (evtl. OOH-) Gruppen enthalten.

Nach diesen Befunden sind für (IV) bis (VI) wahrscheinlich folgende Formulierungen richtig:



Aus den IR- und KMR-Spektren geht mit großer Wahrscheinlichkeit hervor, daß die durch Esterperhydrolyse dargestellten Verbindungen (I) und (III) nicht monomer, sondern polymer, möglicherweise tetramer, sind.

Beim Tempern bis 200°C bildet sich aus dem Kaliumsalz $\text{K}_5[\text{H}_3\text{W}_6\text{O}_{32}] \cdot \sim 9 \text{ H}_2\text{O}$ das peroxidfreie Kaliumparawolframat B (Zwischenstufe der Kaliumparawolframate A und Z), das kürzlich erstmalig von K.F. JAHR, J. FUCHS und E.D. FLINDT durch Hydrolyse von Wolframsäureester in Gegenwart von Kaliumacetat erhalten wurde. Beim Tempern des Kaliumsalzes (IV) entsteht unter Abgabe von Sauerstoff und Wasser die Verbindung $\text{K}_6\text{W}_6\text{O}_{21} \cdot x \text{ H}_2\text{O}$, deren Anion nach IR-Messungen die gleiche Struktur hat wie das Anion des Kaliumparawolframats (B).

7. Anhang (Analysenverfahren)

7.1. Bestimmung des aktiven Sauerstoffs

Die Substanz wird in kalter, verdünnter Natronlauge gelöst, und die Lösung mit 50 ml 0,1n arseniger Säure beschickt. Erhitzt man auf dem Wasserbad, so wird die dem Gehalt an aktivem Sauerstoff äquivalente Menge arsenige Säure zu Arsen-säure oxidiert. Die Lösung wird dann mit Borsäure auf den pH-Wert 7-8 abgepuffert. Der Überschuß an arseniger Säure wird mit 0,1n Jod-Lösung zurücktitriert.

7.2. Wolfram-Bestimmung

Die Substanz wird in Wasser oder Natronlauge gelöst, mit verdünnter HNO_3 gegen Methylorange neutralisiert und aufgekocht. Man fällt mit einer Lösung aus 200 g $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ + 20 ml HNO_3 (d= 1.2) + 0,1 g HgO auf 1000 ml Wasser. Nach nochmaligem Aufkochen läßt man absitzen und filtriert. Der Niederschlag wird mit einer 5 %igen $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ -Lösung ausgewaschen, verascht und bei 900°C zu WO_3 verglüht.

7.3. Bestimmung der Stickstoffbasen

Die Substanz wird durch Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure aufgeschlossen und der Stickstoff durch Zusatz von Selenreaktionsgemisch zu Ammoniak reduziert. Das Ammoniak wird mit Natronlauge in Freiheit gesetzt, abdestilliert und in 0,1n H_2SO_4 aufgefangen. Mit Natronlauge wird das Ammoniak konduktometrisch durch Verdrängungstitration bestimmt. Pyridin und Chinolin lassen sich nicht nach dieser Methode bestimmen. Sie werden direkt mit Natronlauge überdestilliert und konduktometrisch bestimmt.

Literaturverzeichnis

- 1) ROSENHEIM, A., HAKKI, M. u. KRAUSE, O.:
Z.anorg.allg.Chem. 209, 188 (1932)
- 2) KELLNER, B.: Dissertation, Universität Berlin 1909
- 3) JAHR, K.F. u. LOTHER, E.: Chem.Ber. 71, 894, 903, 1127 (1938)
- 4) JAHR, K.F.: Angew. Chem. 53, 20 (1940);
Angew. Chem. 54, 94 (1941);
Naturforsch.u.Med.in Deutschland 1939-1946
Bd 25, 189
- 5) JAHR, K.F. u. BLANKE, M.:
Z.anorg.allg.Chem. 272, 45 (1953)
- 6) SOUCHAY, P.: Bull.Soc.chim.France 1949, 122
SOUCHAY, P., CHAUVEAU, F. u. TRIDOT, G.:
Bull.Soc.chim.France 1955, 1519
- 7) CSANYI, L.J.: Acta Chim.Acad.Sci.Hung. 1958, 14, 69
- 8) FERGUSSON, J.E., WILKINS, C.J. u. YOUNG J.F.:
J.chem.Soc., 1962, 2136
- 9) SCHERBININ, V.A. u. BOGDANOW, G.A.:
Russ.J.Inorg.Chem. 4, 112 (1959)
- 10) BEILES, R.G., SAFINA R.A. u. BEILES E.M.:
Russ.J.Inorg.Chem. 6, 825 (1961)
- 11) GRIFFITH, W.P.: J.chem.Soc. 1963, 5345
- 12) JAHR, K.F. u. FUCHS, J.: Chem.Ber. 96, 2457 (1963)
- 13) FUCHS, J. u. JAHR, K.F.: Chem.Ber. 96, 2460 (1963)
- 14) FUNK, H., WEISS, W. u. MOHAUPT, G.:
Z.anorg.allg.Chem. 304, 238 (1960)
- 15) WITTE, P.: Dissertation, Freie Universität Berlin, 1964
- 16) FUNK, H. u. MOHAUPT, G.: Z.anorg.allg.Chem. 315, 204 (1962)
- 17) KEPERT, D.L.: Progr.inorg.Chem. 4, 199 (1962)
- 18) SCHULZ, H. u. JANDER, G.: Z.anorg.allg.Chem. 162, 141 (1927)
JANDER, G., MOJERT, D. u. ADEN, TH.: ibid. 180, 129 (1929)
JAHR, K.F. u. WITZMANN, H.: ibid. 208, 145, (1932)
- 19) SOUCHAY, P.: Ann.Chimie 18, 61, 73, 169 (1943)
- 20) RESSEL, H.: Dissertation, Techn. Universität Berlin 1961
- 21) WENDLANDT, H.G. u. GLEMSER, O.: Angew.Chem. 75, 949 (1963)
- 22) AVESTON, J.: Inorg.Chem. 3, 981 (1964)

- 23) GLEMSER, O. u. HÖLTJE, W.: Z.Naturforsch. 20b, 492 (1965)
- 24) GLEMSER, O., HOLZNAGEL, W. u. ALI, J.S.:
Z.Naturforsch. 20b, 192 (1965)
- 25) LINDQUIST, I.: Acta chrysallogr. 5, 667 (1952)
- 26) LIPSCOMB, W.N.: Inorg.Chem. 4, 132 (1965)
- 27) EWALD, G.: Diplomarbeit, Humboldt-Universität Berlin 1951
- 28) KUBENS, R.: Dissertation, Humboldt-Universität Berlin 1952
- 29) SPITZYN, V.I., TORCHENKOVA, E.A.: Zhur.Neorg.Chim. 1, 1794,
(1956)
- 30) SCHARNER, P.: Dissertation, Freie Universität Berlin 1965
- 31) v.KNORRE, G.: Chem.Ber. 18, 2362 (1885)
- 32) GLEMSER, O., HOLZNAGEL, W., HÖLTJE, W. u. SCHWARZMANN, E.:
Z.Naturforsch. 20b, 725 (1965)
- 33) JANDER, G. u. KRÜERKE, U.: Z.anorg.allg.Chem. 265, 244 (1951)
- 34) JANDER, G. u. EXNER, F.: Z.phys.Chem. (A) 190, 195 (1942)
- 35) MEIER, J. u. SCHWARZENBACH, G.:
Helv.chim.acta 45, 2601 (1962)
- 36) HÜLLEN, A.: Naturwissenschaften 51, 508 (1964)
- 37) SIMONS, E.L.: Inorg.Chem. 3, 1079 (1964)
- 38) JAHR, K.F., FUCHS, J., WITTE, P. u. FLINDT, E.P.:
Chem.Ber. 98, 3588 (1965)
- 39) FUCHS, J. JAHR, K.F. u. FLINDT, E.P.: unveröffentlicht
- 40) SIEBERT, H.: Anwendungen der Schwingungsspektroskopie in der
anorganischen Chemie, Springer Verlag 1966, S.93
- 41) VAN VLECK, J.H.: Phys.Rev. 74, 1168 (1948)
- 42) BRONSTEIN-SEMENDJAJEW, Taschenbuch der Mathematik,
Teubner Verlagsanstalt Leipzig 1959,
S.337
- 43) SVEDBERG, T. u. PEDERSEN, K.O.: Die Ultrazentrifuge, Steinkopff
Dresden u. Leipzig 1940
- 44) STOCK, H.P.: Z.Naturforsch. 20b, 933 (1965)
- 45) LINDQUIST, I.: Acta chem.Scand. 4, 1066 (1950)
- 46) RIESENFELD, E.H.: Chem.Ber. 44, 3589 (1911)

Diese Arbeit wurde unter der Leitung von
Herrn Professor Dr. K. F. JAHR in der Zeit von
November 1964 bis März 1967
im Anorganisch-Chemischen Institut
der FREIEN UNIVERSITÄT BERLIN
durchgeführt.

Meinem verehrten Lehrer,

Herrn Professor Dr. Karl Friedrich Jahr,
danke ich für die großzügige Unterstützung bei der Durchführung dieser Arbeit.

Herrn Dr. Joachim Fuchs bin ich für seine Hilfsbereitschaft und viele wertvolle Anregungen dankbar.

Für die Ausführung der Spektroskopie-, Ultrazentrifugen- und Kernresonanzmessungen danke ich Frau Dr. I. Pernoll, Herrn Dr. H.P. Stock und Herrn Dr. K. Wegener.

Lebenslauf

Am 12. März 1937 wurde ich, Johannes Kurzidim, als Sohn des Oberzollsekretärs Richard Kurzidim und seiner Ehefrau Martha, geb. Salla in Ratibor (Oberschlesien) geboren. Ich besuchte die Volksschulen in Ratibor, Kollm und Berlin-Prenzlauer Berg und bis zur Übersiedlung nach West-Berlin 1953 die Heinrich-Schliemann-Oberschule in Berlin-Prenzlauer Berg. Bis März 1957 war ich Schüler des Lilienthal-Gymnasiums in Berlin-Lichterfelde, an dem ich meine Reifeprüfung ablegte. Im Sommersemester 1957 begann ich das Chemiestudium an der Freien Universität Berlin. Im Mai 1960 bestand ich die Diplomvorprüfung und im September 1964 die Diplomhauptprüfung. Meine Diplomarbeit "Versuche zur Fluorbestimmung in metallhaltigen fluororganischen Verbindungen" fertigte ich am Institut für Anorganische Chemie der Freien Universität Berlin unter Leitung seines Direktors, Herrn Professor Dr. Karl Friedrich Jahr, an. Seit November 1964 arbeite ich, ebenfalls unter der Leitung von Herrn Professor Dr. Karl Friedrich Jahr, an der vorliegenden Dissertation. Seit November 1964 bin ich am Institut für Anorganische Chemie der Freien Universität Berlin als wissenschaftliche Hilfskraft angestellt. Ich bin seit Juni 1965 verheiratet.

